

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques
(MENTION : PHYSIQUE THEORIQUE)

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DE LA DIFFUSION
D'UN RAYONNEMENT LASER

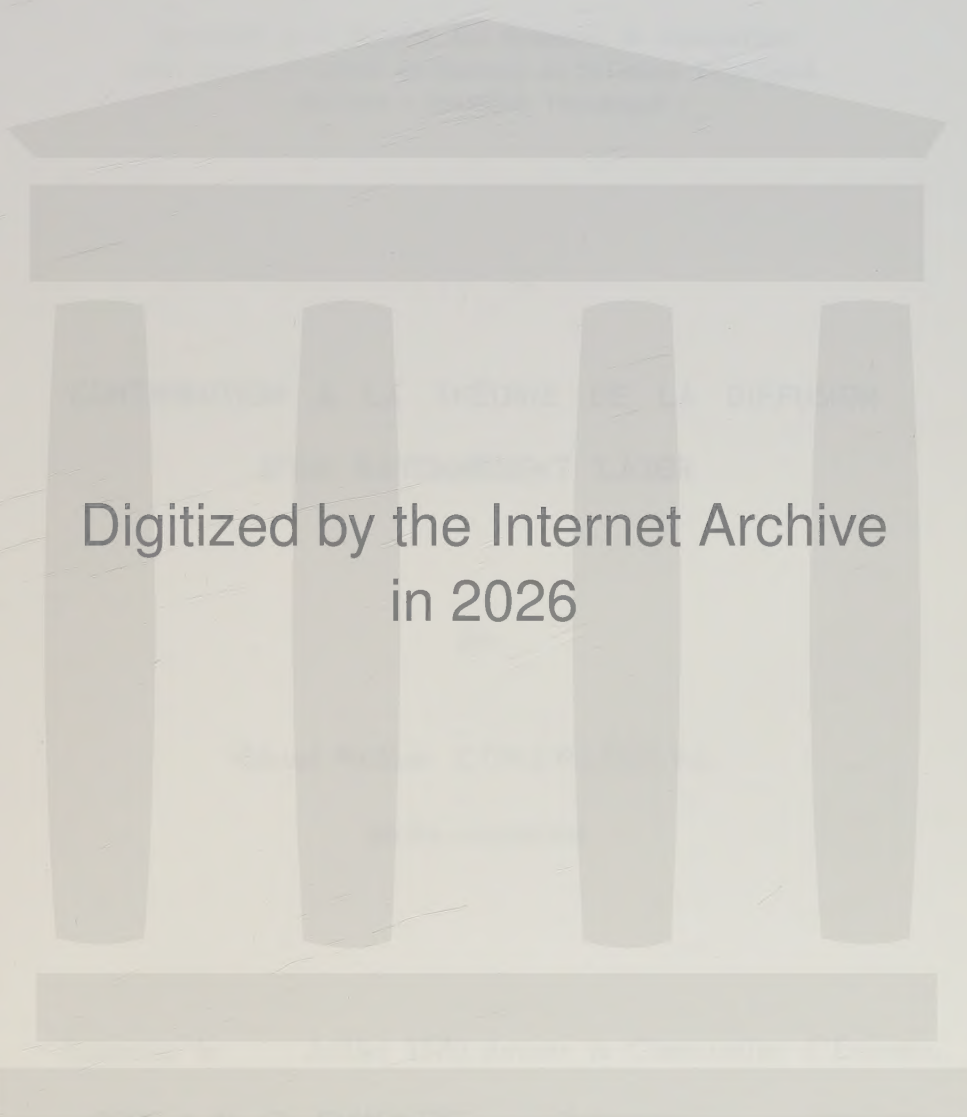
par

Gérard William COHEN-SOLAL

Maître -Assistant

Soutenue le Juillet 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY : M. P. DUMONTET,	Professeur	Président
M. A. BASSOMPIERRE,	Professeur	} Assesseurs
M. L. CECCHI,	Professeur	
M. F. LURÇAT,	Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS	Invité



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548307_0022

UNIVERSITE DE MONTPELLIER

FACULTE DES SCIENCES

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques
(MENTION : PHYSIQUE THEORIQUE)

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DE LA DIFFUSION
D'UN RAYONNEMENT LASER

par

Gérard William COHEN-SOLAL

Maître -Assistant

Soutenue le Juillet 1970 devant la Commission d'Examen.

JURY :	M. P. DUMONTET,	Professeur	Président
	M. A. BASSOMPIERRE,	Professeur	} Assesseurs
	M. L. CECCHI,	Professeur	
	M. F. LURCAT,	Professeur à la Faculté des Sciences de PARIS	Invité

UNIVERSITEIT DE NEDERLANDEN

WETENSCHAPPELIJK INSTITUUT

THESE

VERHAANDT EN VERDIENTE DE GRADUS VAN DOCTOR
IN DE RECHTEN
DOOR
J. A. M. VAN DER WERF

CONTRIBUTIE A LA THEORIE DE LA RESPONSABILITE
DANS LE DROIT NEDERLANDAIS



LEIDEN 1912

Verhandt en verdiente de gradus van doctor
in de rechten
door
J. A. M. van der Werf
Leiden 1912

Doyen : P. DUMONTET

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M.	M. MOUSSERON	Chimie Organique
M.	J.P. ROIG	Physique
M.	P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
M ^{le}	O. TUZET	Zoologie
M.	G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M.	J. SALVINIEN	Chimie-physique
M ^{le}	A.M. VERGNOUX	Physique
M.	J. AVIAS	Géologie
M.	P. VIELES	Chimie
M.	J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M.	E. KAHANE	Chimie Biologique
M.	J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M.	B. CHARLES	Mathématiques pures
M.	J. MOTTE	Biologie Végétale
M.	R. JOUTY	Physique
M.	P. DUMONTET	Physique
M.	R. LEGENDRE	Zoologie
M.	I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M.	A. CASADEVALL	Chimie Organique
M.	B. PISTOULET	Physique
M.	Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure

M.	J. ROBIN	Physique
M.	A. POTIER	Labor. des Acides minéraux
M.	R. LAFONT	Physique
M.	R. JACQUIER	Chimie
M.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M.	J. REGNIER	Chimie
Mme	J. CHARLES	Mathématiques
M.	P. CAILLON	Physique
M.	J. ROUZAUD	Chimie
M.	Ch. SAUVAGE	Botanique
M.	H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme	G. VERNET	Biologie animale
M.	L. CECCHI	Physique
M.	H. ANDRILLAT	Astronomie
M.	M. SAVELLI	Physique
M.	M. MATTAUER	Géologie
M.	L. EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M.	C. DELOUPY	Physique
M.	L. GRAMBAST	Botanique
M.	A. BONNET	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme	M.L. POUQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M.	P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
M.	G. TOURNE	Chimie
M.	J. REMY	Géologie
M.	P. DEMANGEON	Géologie
Mme	S. ROBIN	Physique
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GROUBERT	Physique

Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique
M. G. LAMATY	Chimie
M. F. PROUST	Géologie
Mle A. BAILLETTE	Mathématique (C.S.U. P.)
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. R. MARTY	Psychophysiologie
M. M. MAURIN	Chimie
M. N. ROBY	Mathématique
Mme N. PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M. E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M. A. MICALI	Mathématiques
M. C. VAGO	Biologie animale
M. K. KOHLER	Biochimie
M. C. QUATE	Physique

Maîtres de Conférences :

M. R. GAUFRES	Chimie
M. J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M. J. PARIS	Zoologie
M. P. MOLINO	Mathématiques
M. G. BOUGNOT	Physique
M. Y. GUITTON	Physiologie végétale (C.S.U. P.)
M. G. BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M. C. PUISSEUR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M. P. VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M. J.M. MORETTI	Chimie

M.	L. THALER	Géologie
M.	J. LEGRAND	Physiologie animale
M.	M. ROUZEYRE	Physique
M.	P. SABATIER	Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	Mathématiques
M.	J.D. BAYLE	Physiologie animale
Mme	M. HAKIM	Mathématiques
M.	R. HAKIM	Mathématiques
M.	M. BAUSSET	Mathématiques (C.S.U.)
M.	J.M. MORETTI	Chimie
M.	G. LOUPIAS	Mathématiques
M.	G. MASCHERPA	Chimie

Maîtres de Conférences Associés :

M.	Y. CORMARY	Géologie
M.	D. DULL	Chimie

Chargés d'Enseignement :

M.	M. LEFRANC	Mathématiques
Mlle	Ch. BARBANCE	Mathématiques (C.S.U.)



Ce travail a été effectué au Service de Physique Théorique de la Faculté des Sciences de Montpellier sous la direction de Monsieur le Professeur A. BASSOMPIÈRE.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner et pour les conseils attentifs qu'il m'a prodigués.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Doyen P. DUMONTET d'avoir bien voulu accepter la présidence de ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur L. CECCHI d'avoir accepté de faire partie de ce jury et d'avoir manifesté à mon égard un constant intérêt.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur F. LURÇAT d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

I N T R O D U C T I O N

La diffusion de la lumière permet d'obtenir des informations importantes sur les propriétés optiques et mécaniques de la matière.

De nombreux auteurs se sont intéressés à ce problème. PLACZEK (1) a élaboré une théorie semi-classique de la diffusion moléculaire. BORN et HUANG ont développé dans leur ouvrage (2) une étude de l'effet Raman et de l'effet Brillouin à partir des polarisabilités. TAMM (3) est l'auteur d'une théorie phénoménologique de la diffusion de la lumière basée sur les variations du tenseur diélectrique sous l'effet de contraintes mécaniques introduites par le rayonnement. Plus récemment la diffusion Brillouin par les cristaux a été étudiée et analysée par L. CECCHI dans sa thèse (4). Nous signalons enfin les travaux récents de BENEDEK et son équipe (5).

Depuis l'utilisation du laser en spectroscopie, la diffusion de la lumière constitue un domaine important de la physique actuelle et ne cesse de susciter de nombreux travaux de recherche fondamentale ou appliquée. L'introduction du laser dans l'étude de l'interaction d'un rayonnement lumineux avec la matière a permis l'observation de phénomènes liés au caractère non linéaire de cette interaction.

Ces phénomènes forment dans leur ensemble l'optique non linéaire dont la diffusion stimulée de la lumière est un des aspects les plus importants.

Nous développons une théorie quantique de la diffusion de la lumière par les cristaux : nous étudions les différents mécanismes de diffusion et nous analysons dans le cadre des processus irréversibles l'information contenue dans le signal diffusé.

Dans un premier chapitre nous établissons le formalisme général de la diffusion de la lumière. Ce formalisme utilisé déjà dans l'étude de la diffusion par un gaz (6) et par un liquide (7) est appliqué à l'étude de la diffusion par les cristaux. Nous établissons les expressions des sections efficaces de diffusion Brillouin et Raman. Nous étudions également la diffusion d'ordre supérieur et le fond continu.

Les deuxième et troisième chapitres sont consacrés à l'étude de la forme des raies de diffusion lorsque les phonons du cristal interagissent par anharmonicité. Nous calculons le profil des raies pour un rayonnement incident monochromatique et cohérent. Nous donnons les expressions des glissements et des largeurs de raies en fonction des paramètres cristallins. L'étude des largeurs de raies s'identifie à une étude de la cohérence temporelle du rayonnement diffusé. L'information sur les propriétés du cristal se traduit par une perte de cohérence temporelle du rayonnement incident.

Dans le deuxième chapitre nous étudions le profil des raies de diffusion à l'aide de la méthode des cumulants. A la fin de ce chapitre nous calculons le déplacement et l'élargissement d'une raie Raman. Le cas de la diffusion Brillouin est analysé à la fin du troisième chapitre. Nous y retrouvons les résultats publiés sur l'atténuation des ondes hypersonores dans les cristaux. La méthode utilisée dans ce troisième chapitre est une méthode de fonctions de Green.

Le quatrième chapitre est consacré à une analyse de la diffusion stimulée; nous appliquons les résultats établis par notre théorie à l'effet Brillouin stimulé. Nous étudions la production d'hypersons créés au cours du processus et nous calculons le rendement hypersonore. Nous déduisons la relation qui existe entre l'effet Brillouin normal et l'effet Brillouin stimulé.

En appendices, nous donnons, sans développer les calculs, des résultats que nous avons trouvés relatifs à la diffusion anisotrope de la lumière, et nous étudions très brièvement la cohérence spatiale du deuxième ordre du rayonnement diffusé.

C H A P I T R E I

INTERACTION D'UN RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE AVEC LA MATIERE.

APPLICATION A LA DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR UN CRISTAL IONIQUE.

Dans ce chapitre, nous reformulons l'expression de l'hamiltonien d'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec un système de particules constituant un gaz, un liquide ou un solide. Nous calculons en particulier l'expression du couplage d'un cristal ionique avec le rayonnement afin d'établir une formule de la section efficace de diffusion Brillouin et Raman par ce cristal.

I - HAMILTONIEN D'UNE PARTICULE DANS UN CHAMP ELECTROMAGNETIQUE.

Considérons une particule de charge e , de masse m , de spin $\frac{\hbar}{2}$ soumise à un champ électromagnétique. D'une façon générale ce champ électromagnétique est décrit par un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et un potentiel scalaire $\phi(\vec{r}, t)$ où $\vec{r}$ est un vecteur qui repère la particule dans un référentiel fixe.

La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, t)$ qui définit l'état de la particule dans le champ électromagnétique est, en approximation non relativiste, solution de l'équation (1) :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\vec{p} - e \frac{\vec{A}}{c} \right) \right]^2 \Psi + e\phi \Psi \quad (I, 1)$$

où $\vec{p}$ est l'impulsion de la particule, c la vitesse de la lumière. Les différentes grandeurs physiques sont exprimées en unités du système de Gauss.

Considérons une nouvelle fonction $\Psi'(\vec{r}, t)$ telle que :

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{i\chi(\vec{r}, t)} \Psi'(\vec{r}, t) \quad (I, 2)$$

où $\chi(\vec{r}, t)$ est une fonction réelle. Après avoir appliqué l'identité :

$$\left(\vec{p} - e \frac{\vec{A}}{c} \right) e^{i\chi} \Psi' = e^{i\chi} \left(\vec{p} - e \frac{\vec{A}}{c} + \hbar \vec{\nabla} \chi \right) \Psi'$$

nous montrons que Ψ' est solution de l'équation :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left[\vec{\sigma} \cdot \left(\vec{p} - e \frac{\vec{A}}{c} + \hbar \vec{\nabla} \chi \right) \right]^2 \Psi' + \left(e\phi + \hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} \right) \Psi' \quad (I, 3)$$

En posant :

$$\begin{aligned} \vec{A}'(\vec{r}, t) &= \vec{A}(\vec{r}, t) - \frac{\hbar c}{e} \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t) \\ \phi'(\vec{r}, t) &= \phi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar}{e} \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (I, 4)$$

l'équation (I,3) devient identique à l'équation (I,1). Le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ sont donnés par les relations :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad \vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (\text{I},5)$$

On peut remarquer qu'ils demeurent inchangés lorsque $\vec{A}$ et ϕ sont remplacés par $\vec{A}'$ et ϕ' . Comme la fonction $\chi(\vec{r}, t)$ est arbitraire, nous avons la possibilité de ne représenter le champ électromagnétique que par le potentiel vecteur $\vec{A}$ en choisissant $\phi = 0$ (1). L'hamiltonien $\mathcal{H}$ de la particule a pour expression :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - e \frac{\vec{A}}{c} \right)^2 - \frac{e \hbar}{2mc} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}) \quad (\text{I},6)$$

Dans le cas que nous analyserons, $\vec{A}$ représentera un rayonnement lumineux. Si nous négligeons les effets de spin et si la particule possède une énergie potentielle $V(\vec{r})$ provenant de son interaction avec d'autres particules, $\mathcal{H}$ est donné par l'hamiltonien de Fermi :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - e \frac{\vec{A}}{c} \right)^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{I},7)$$

II - SYSTEME DE PARTICULES DANS UN CHAMP ELECTROMAGNETIQUE, CALCUL DE L'HAMILTONIEN DANS LE CAS D'UN MODELE IONIQUE.

Nous nous proposons d'établir l'expression de l'hamiltonien d'un système de particules en interaction avec un champ électromagnétique. Nous commencerons par traiter un exemple simple que nous généraliserons par la suite. Considérons un système biatomique constitué par deux noyaux A et B, de charge $z_A e$ et $z_B e$, de masse M_A et M_B , et par $(z_A + z_B)$ électrons de charge $-e$, de masse m liés à ces noyaux. Soient dans un repère fixe les vecteurs $\vec{R}_A$, $\vec{R}_B$ et $\vec{R}_i$ qui repèrent les noyaux et les électrons i . Nous appelons $V(\vec{R})$ avec $\vec{R} = \vec{R}_A - \vec{R}_B$ l'énergie potentielle des noyaux, $\phi_A(\vec{r}_{Ai})$ avec $\vec{r}_{Ai} = \vec{R}_i - \vec{R}_A$ l'énergie potentielle des électrons dans le champ du noyau A, $v(\vec{r}_{ij})$ avec $\vec{r}_{ij} = \vec{R}_j - \vec{R}_i$ l'énergie d'échange entre les électrons i et j . Le lagrangien de ce système s'écrit, en posant $\dot{\vec{R}} = \frac{d\vec{R}}{dt}$:

$$L = \frac{1}{2} M_A \dot{\vec{R}}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{\vec{R}}_B^2 - V(\vec{R}) + z_A \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A) + z_B \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_B \cdot \vec{A}(\vec{R}_B) \\ + \frac{1}{2} m \sum_i \dot{\vec{R}}_i^2 - \sum_i \phi_A(\vec{r}_{Ai}) - \sum_j \phi_B(\vec{r}_{Bj}) - \sum_{i \neq j} v(\vec{r}_{ij}) - \frac{e}{c} \sum_i \dot{\vec{R}}_i \cdot \vec{A}(\vec{R}_i) \quad (I,8)$$

Soient n_A et n_B les nombres d'électrons qui sont localisés respectivement au voisinage des noyaux A et B, et soit $\vec{R}_\alpha$ le vecteur position des électrons de valence décrits par des fonctions d'onde bicentriques. Le lagrangien (I,8) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 L = & \frac{1}{2} M_A \dot{\vec{R}}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{\vec{R}}_B^2 - V(\vec{R}) + \beta_A \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A) + \\
 & + \beta_B \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_B \cdot \vec{A}(\vec{R}_B) + \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{n_A} \dot{\vec{R}}_i^2 - \sum_{i=1}^{n_A} \phi_A(\vec{r}_{Ai}) - \frac{e}{c} \sum_{i=1}^{n_A} \dot{\vec{R}}_i \cdot \vec{A}(\vec{R}_i) \\
 & + \frac{1}{2} m \sum_{j=1}^{n_B} \dot{\vec{R}}_j^2 - \sum_{j=1}^{n_B} \phi_B(\vec{r}_{Bj}) - \frac{e}{c} \sum_{j=1}^{n_B} \dot{\vec{R}}_j \cdot \vec{A}(\vec{R}_j) - \\
 & - \sum_{i,\alpha} v(\vec{r}_{i\alpha}) - \sum_{j,\alpha} v(\vec{r}_{j\alpha}) - \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha} v(\vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{1}{2} m \sum_{\alpha} \dot{\vec{R}}_{\alpha}^2 - \\
 & - \sum_{\alpha} \phi_A(\vec{r}_{A\alpha}) - \sum_{\alpha} \phi_B(\vec{r}_{B\alpha}) - \frac{e}{c} \sum_{\alpha} \dot{\vec{R}}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) \quad (I, 9)
 \end{aligned}$$

En remplaçant $\vec{R}_i$ par $\vec{R}_i = \vec{R}_A + \vec{r}_{Ai}$, $\vec{R}_j$ par $\vec{R}_j = \vec{R}_B + \vec{r}_{Bj}$
 et en négligeant dans le potentiel vecteur $\vec{r}_{Ai}$ devant $\vec{R}_A$, $\vec{r}_{Bj}$
 devant $\vec{R}_B$ ($|\vec{r}_{Ai}| \sim |\vec{r}_{Bj}| \sim 10^{-8}$ cm) nous obtenons :

$$L = L_{AB} + \sum_{i=1}^{n_A} L_i + \sum_{j=1}^{n_B} L_j + \sum_{\alpha} L_{\alpha} \quad (I, 10)$$

avec :

$$\begin{aligned}
 L_{AB} = & \frac{1}{2} M_A \dot{\vec{R}}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{\vec{R}}_B^2 - V(\vec{R}) + (\beta_A - n_A) \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A) + \\
 & + (\beta_B - n_B) \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_B \cdot \vec{A}(\vec{R}_B) \\
 L_i = & \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}_{Ai}^2 - \phi_A(\vec{r}_{Ai}) - \sum_{\alpha} v(\vec{r}_{i\alpha}) - \frac{e}{c} \dot{\vec{r}}_{Ai} \cdot \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{Ai}) \quad (I, 11) \\
 L_{\alpha} = & \frac{1}{2} m \dot{\vec{R}}_{\alpha}^2 - \phi_A(\vec{r}_{A\alpha}) - \phi_B(\vec{r}_{B\alpha}) - \sum_{\beta} v(\vec{r}_{\alpha\beta}) - \frac{e}{c} \dot{\vec{R}}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha})
 \end{aligned}$$

Un lagrangien étant défini à une différentielle totale près,
(2) nous pouvons ajouter à L les termes :

$$\frac{e}{c} \frac{d}{dt} [\vec{r}_{Ai} \cdot \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{Ai})] , \frac{e}{c} \frac{d}{dt} [\vec{r}_{Bj} \cdot \vec{A}(\vec{R}_B + \vec{r}_{Bj})] , \frac{e}{c} \frac{d}{dt} [\vec{R}_\alpha \cdot \vec{A}(\vec{R}_\alpha)]$$

Nous obtenons alors :

$$L' = L_{AB} + \sum_i L'_i + \sum_j L'_j + \sum_\alpha L'_\alpha$$

$$L'_i = \frac{1}{2} m \dot{\vec{r}}_{Ai}^2 - \phi_A(\vec{r}_{Ai}) - \sum_\alpha V(\vec{r}_{i\alpha}) + \frac{e}{c} \vec{r}_{Ai} \cdot \frac{d\vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{Ai})}{dt} \quad (I, 12)$$

$$L'_\alpha = \frac{1}{2} m \dot{\vec{R}}_\alpha^2 - \phi_A(\vec{r}_{A\alpha}) - \phi_B(\vec{r}_{B\alpha}) - \sum_\beta V(\vec{r}_{\alpha\beta}) + \frac{e}{c} \vec{R}_\alpha \cdot \frac{d\vec{A}(\vec{R}_\alpha)}{dt}$$

L'hamiltonien du système se calcule à partir du lagrangien ;
en appelant $\vec{P}_A, \vec{P}_B, \vec{p}_{Ai}, \vec{p}_{Bj}, \vec{P}_\alpha$ les moments conjugués des variables $\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_{Ai}, \vec{r}_{Bj}, \vec{R}_\alpha$ nous avons :

$$H = \vec{P}_A \cdot \dot{\vec{R}}_A + \vec{P}_B \cdot \dot{\vec{R}}_B + \sum_i \vec{p}_{Ai} \cdot \dot{\vec{r}}_{Ai} + \sum_j \vec{p}_{Bj} \cdot \dot{\vec{r}}_{Bj} + \sum_\alpha \vec{P}_\alpha \cdot \dot{\vec{R}}_\alpha - L' \quad (I, 13)$$

Le calcul montre que :

$$\vec{P}_A = M_A \dot{\vec{R}}_A + (Z_A - n_A) \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{R}_A)$$

$$\vec{p}_{Ai} = m \dot{\vec{r}}_{Ai} + \frac{e}{c} \vec{\nabla}_{\dot{\vec{r}}_{Ai}} \left[\vec{r}_{Ai} \cdot \frac{d \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{Ai})}{dt} \right] \quad (I, 14)$$

$$\vec{P}_\alpha = m \dot{\vec{R}}_\alpha + \frac{e}{c} \vec{\nabla}_{\dot{\vec{R}}_\alpha} \left[\vec{R}_\alpha \cdot \frac{d \vec{A}(\vec{R}_\alpha)}{dt} \right]$$

où $\vec{\nabla}_{\dot{\vec{r}}_{Ai}}$ et $\vec{\nabla}_{\dot{\vec{R}}_\alpha}$ sont les opérateurs gradients dans l'espace des vitesses. Le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{R})$ représente un rayonnement lumineux; d'après ce qui précède, nous pouvons le prendre sous la forme d'onde plane :

$$\vec{A}(\vec{R}) = \sqrt{\frac{8\pi \hbar c^2}{\omega_{\vec{K}}}} \vec{e} \cos(\omega_{\vec{K}} t - \vec{K} \cdot \vec{R}) \quad (I, 15)$$

$\vec{A}(\vec{R})$ décrit un photon de pulsation $\omega_{\vec{K}}$, de vecteur de polarisation $\vec{e}$, de vecteur de propagation $\vec{K}$. Comme le potentiel scalaire du champ est choisi nul, les équations de Maxwell montrent que $\vec{K}$ et $\vec{e}$ sont orthogonaux (champ transversal).

Dans les expressions (I,14) apparaissent des termes en $\frac{d\vec{A}(\vec{R})}{dt}$ que nous devons évaluer. Nous avons d'après (I,15) :

$$\frac{d\vec{A}(\vec{R})}{dt} = -c\vec{E} \left(1 + \frac{\vec{K} \cdot \dot{\vec{R}}}{\omega_{\vec{K}}} \right) \quad (\text{I,16})$$

où $\vec{E}$ est le champ électrique associé au rayonnement. Si $\vec{R}$ est le vecteur position d'un électron par rapport à un repère fixe et si cet électron est lié à un noyau nous pouvons écrire dans une bonne approximation :

$$\dot{\vec{R}} = \omega_e \vec{r} + \omega_v \vec{\rho}$$

où $\vec{r}$ est un vecteur qui repère l'électron par rapport au noyau, lui-même repéré par le vecteur $\vec{\rho}$ par rapport à sa position d'équilibre.

$\frac{\omega_e}{2\pi}$ est une fréquence électronique, $\frac{\omega_v}{2\pi}$ est la fréquence de vibration du noyau. Pour une longueur d'onde lumineuse visible $\vec{K} \cdot \vec{r}$ et $\vec{K} \cdot \vec{\rho}$ sont de l'ordre de 10^{-3} ; ω_e et $\omega_{\vec{K}}$ sont du même ordre de grandeur, mais ω_v est très inférieure à $\omega_{\vec{K}}$ ($\omega_v/\omega_{\vec{K}} \sim 10^{-2}$)

Nous voyons alors que dans l'expression (I,16) nous pouvons négliger le terme $\frac{\vec{K} \cdot \dot{\vec{R}}}{\omega_{\vec{K}}}$ par rapport à 1, ce qui nous permet d'écrire :

$$\frac{d\vec{A}(\vec{R})}{dt} \simeq -c\vec{E} = \frac{\partial \vec{A}(\vec{R})}{\partial t}$$

Cette approximation signifie que, lorsque la longueur d'onde du rayonnement est grande par rapport aux dimensions atomiques ou moléculaires, nous pouvons négliger les variations dans l'espace du potentiel vecteur au niveau de l'atome ou de la molécule. Cette approximation est donc particulièrement valable lorsqu'il s'agit d'un rayonnement lumineux visible.

Les expressions de $\vec{p}_{Ai}$ et $\vec{P}_\alpha$ deviennent alors :

$$\begin{aligned}\vec{p}_{Ai} &= m \vec{r}_{Ai} \\ \vec{P}_\alpha &= m \vec{R}_\alpha\end{aligned}$$

et l'expression (I,13) de H s'écrit :

$$\begin{aligned}H &= \frac{1}{2M_A} \left[\vec{P}_A - (Z_A - n_A) \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{R}_A) \right]^2 + \frac{1}{2M_B} \left[\vec{P}_B - (Z_B - n_B) \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{R}_B) \right]^2 \\ &+ V(\vec{R}) + \sum_i \left[\frac{p_{Ai}^2}{2m} + \phi_A(\vec{r}_{Ai}) + \sum_\alpha v(\vec{r}_{i\alpha}) - \frac{e}{c} \vec{r}_{Ai} \cdot \frac{\partial \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{Ai})}{\partial t} \right] \\ &+ \sum_j \left[\frac{p_{Bj}^2}{2m} + \phi_B(\vec{r}_{Bj}) + \sum_\alpha v(\vec{r}_{j\alpha}) - \frac{e}{c} \vec{r}_{Bj} \cdot \frac{\partial \vec{A}(\vec{R}_B + \vec{r}_{Bj})}{\partial t} \right] \\ &+ \sum_\alpha \left[\frac{P_\alpha^2}{2m} + \phi_A(\vec{R}_{A\alpha}) + \phi_B(\vec{R}_{B\alpha}) + \sum_{\beta \neq \alpha} v(\vec{r}_{\alpha\beta}) - \frac{e}{c} \vec{R}_\alpha \cdot \frac{\partial \vec{A}(\vec{R}_\alpha)}{\partial t} \right]\end{aligned}$$

(I,17)

Si nous considérons un modèle ionique nous avons

$$z_A + z_B = n_A + n_B$$

et il n'y a pas lieu d'envisager des électrons du type α . D'autre part, comme nous nous intéressons au couplage du rayonnement lumineux avec les vibrations des noyaux, nous devons prendre la moyenne de H sur les états électroniques afin d'obtenir un hamiltonien

$H(\vec{P}_A, \vec{R}_A; \vec{P}_B, \vec{R}_B)$ qui ne dépend que des opérateurs décrivant le mouvement des noyaux A et B. Pour cela nous considérons les termes en $-\frac{e}{c} \vec{r}_{Ai} \cdot \frac{\partial \vec{A}(\vec{R}_A + \vec{r}_{Ai})}{\partial t}$ comme des perturbations des états électroniques, et nous évaluons la moyenne de H jusqu'au deuxième ordre dans ces perturbations. Nous voyons que pour des raisons de parité des états orbitaux, la correction au premier ordre de l'énergie électronique est nulle. En prenant pour $\vec{A}(\vec{R})$ l'expression (I,15), la correction au second ordre de l'énergie des électrons liés au noyau A est de la forme :

$$E^{(2)}(\vec{R}_A) = \frac{e^2}{c^2} \omega_K^2 A^2(\vec{R}_A) \sum_{n,l,m} \sum_{n' \neq n} \left[\frac{C_{l,m}^2 |\langle n,l,m | r | n',l-1,m \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l-1,m}} + \right. \\ \left. + \frac{C_{l+1,m}^2 |\langle n,l,m | r | n',l+1,m \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l+1,m}} \right] \quad (I, 18)$$

Les états électroniques d'énergie $E_{n,l,m}$ sont décrits par les kets $|n, l, m\rangle$; n , l et m sont des nombres quantiques respectivement principal, azimutal et magnétique. $C_{l,m}$ et $C_{l+1,m}$ sont des constantes :

$$C_{l,m} = \left[\frac{(l+m)(l-m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{1/2} \quad C_{l+1,m} = \left[\frac{(l+1+m)(l+1-m)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2}$$

Le terme (I,18) doit être comparé au terme semblable :

$$\frac{e^2 (Z_A - n_A)^2}{2 M_A c^2} A^2(\vec{R}_A) \quad (I, 19)$$

Ce terme provient du développement dans (I,17) de l'hamiltonien du noyau A. Nous pouvons écrire (I,18) sous la forme .

$$E^{(2)}(\vec{R}_A) = \frac{e^2 A^2(\vec{R}_A)}{2 M c^2}$$

$$\text{où } \frac{1}{M} = 2 \omega_{\vec{k}}^2 \sum_{n,l,m} \sum_{n',l',m'} \left[\frac{C_{l,m}^2 |\langle n,l,m | r | n',l-1,m \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l-1,m}} + \frac{C_{l+1,m}^2 |\langle n,l,m | r | n',l+1,m \rangle|^2}{E_{n,l,m} - E_{n',l+1,m}} \right] \quad (I, 20)$$

M étant un paramètre positif ou négatif.

En remarquant que les éléments de matrice de r ne dépendent

pas de m et que l'énergie ne dépend généralement que du nombre n , nous obtenons pour $\frac{1}{M}$ l'expression :

$$\frac{1}{M} = 2 \omega_{\vec{k}}^2 \sum_{n, l, m} \sum_{p = -(n-1)}^{\infty} \left[\frac{C_{l, m}^2}{E_n - E_{n+p}} \left(|\langle n, l | z | n+p, l-1 \rangle|^2 - |\langle n+p, l | z | n, l-1 \rangle|^2 \right) + \right. \\ \left. \frac{C_{l+1, m}^2}{E_n - E_{n+p}} \left(|\langle n, l | z | n+p, l+1 \rangle|^2 - |\langle n+p, l | z | n, l+1 \rangle|^2 \right) \right] \quad (I, 21)$$

Nous avons posé $n' = n + p$ où p est un nombre positif ou négatif dont les valeurs s'étendent de $-(n-1)$ à l'infini à l'exception de $p = 0$. Les termes de la série apparaissant dans l'expression (I,20) ont été ordonnés de façon que la série de (I,21) soit alternée. Un calcul approximatif montre que pour un rayonnement visible la valeur absolue du rapport $\frac{M}{M_A}$ est de l'ordre de $\frac{Z_A^3}{40}$. Le terme (I,18) devient donc négligeable dès que le nombre atomique est supérieur à 4. Dans le cas où la fréquence $\omega_{\vec{k}}$ correspond à un rayonnement X ou ultraviolet il n'est plus possible de négliger le terme (I,18) devant (I,19) ; mais il suffit pour en tenir compte de renormaliser la charge et la masse des ions dans l'expression (I,19) que nous écrivons alors :

$$\frac{Z_A^2}{2 M_A^* c^2} A^2(\vec{R}_A) \quad (I, 22)$$

où Z_A et M_A^* sont la charge et la masse efficaces de l'ion A , toutes deux fonctions de $\omega_{\vec{k}}$. Nous établissons ainsi pour la moyenne de l'hamiltonien (I,17) sur les états électroniques l'expression sui-

vante :

$$H(\vec{P}_A, \vec{R}_A; \vec{P}_B, \vec{R}_B) = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + V(\vec{R}) - (Z_A - n_A) \frac{e}{c} \left[\frac{\vec{P}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A)}{M_A} - \frac{\vec{P}_B \cdot \vec{A}(\vec{R}_B)}{M_B} \right] \\ + \frac{Z_A^2}{2M_A^* c^2} A^2(\vec{R}_A) + \frac{Z_B^2}{2M_B^* c^2} A^2(\vec{R}_B) + E_e \quad (I, 23)$$

où E_e représente l'énergie des électrons.

Si maintenant nous considérons un modèle covalent nous devons ajouter à (I,23) la contribution des électrons α : l'hamiltonien $H(\vec{P}_A, \vec{R}_A; \vec{P}_B, \vec{R}_B)$ s'écrit alors :

$$H(\vec{P}_A, \vec{R}_A; \vec{P}_B, \vec{R}_B) = \frac{P_A^2}{2M_A} + \frac{P_B^2}{2M_B} + V(\vec{R}) - (Z_A - n_A) \frac{e}{c} \left[\frac{\vec{P}_A \cdot \vec{A}(\vec{R}_A)}{M_A} - \frac{\vec{P}_B \cdot \vec{A}(\vec{R}_B)}{M_B} \right] \\ + \frac{Z_A^2}{2M_A^* c^2} A^2(\vec{R}_A) + \frac{Z_B^2}{2M_B^* c^2} A^2(\vec{R}_B) + E_e + \sum_{\alpha} E_{\alpha} + \frac{e}{mc} \sum_{\alpha} \langle \alpha | \vec{P}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) | \alpha \rangle \\ + \frac{e^2}{2mc^2} \sum_{\alpha} \langle \alpha | A^2(\vec{R}_{\alpha}) | \alpha \rangle + \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha' \neq \alpha} \frac{\langle \alpha | \vec{P}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \vec{P}_{\alpha} \cdot \vec{A}(\vec{R}_{\alpha}) | \alpha \rangle}{E_{\alpha} - E_{\alpha'}} \quad (I, 24)$$

Dans cette expression, les $|\alpha\rangle$ sont les kets qui décrivent l'état des électrons α , d'énergie E_α . Comme les $|\alpha\rangle$ dépendent de $\vec{R}_A$ et $\vec{R}_B$, les valeurs moyennes électroniques sont des fonctions de $\vec{R}_A$ et $\vec{R}_B$. Les deux derniers termes de (I,24) ont la même forme que (I,22) mais sont plus importants car dans ces termes apparaît la masse électronique m , alors que dans (I,22) apparaît une masse atomique M_A^* . Le calcul montre que ces deux termes sont du même ordre de grandeur, mais nous remarquons que le dernier terme est une quantité tensorielle : ce caractère tensoriel explique certains effets d'anisotropie dans les phénomènes de diffusion de la lumière. Nous remarquons également que seul ce dernier terme figure dans une théorie, due à Plackzek, de la diffusion de la lumière par un atome ou une molécule (3).

Les résultats (I,23) et (I,24) obtenus pour un système biatomique s'étendent facilement à un ensemble de particules constituant un solide, un liquide ou un gaz. La similitude des termes de couplage dans (I,23) et (I,24) nous permet de traiter par le même formalisme des problèmes d'interaction d'un rayonnement avec des systèmes ioniques aussi bien qu'avec des systèmes covalents.

III - COUPLAGE D'UN RAYONNEMENT ELECTROMAGNETIQUE AVEC UN CRISTAL IONIQUE DANS L'APPROXIMATION HARMONIQUE.

Les résultats trouvés en (I,23) nous permettent de formuler l'hamiltonien de couplage d'un rayonnement électromagnétique avec un cristal ionique dans l'approximation harmonique. Après avoir interprété le terme qui décrit les phénomènes de diffusion Brillouin et Raman nous établissons l'expression de la section efficace de diffusion de la lumière par le cristal. Mais au préalable nous devons rappeler, pour définir les notations utilisées, quelques résultats sur la quantification du rayonnement électromagnétique dans le vide et la quantification des ondes d'agitation thermique dans le cristal.

1 . Quantification d'un rayonnement électromagnétique dans le vide (4).

Un rayonnement électromagnétique est décrit par un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et un potentiel scalaire $\phi(\vec{r}, t)$. Le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{H}$ qui en dérivent sont donnés par les expressions :

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \phi \quad \vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad (I, 25)$$

et sont déterminés par les équations de Maxwell :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= 0 & \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0\end{aligned}\quad (\text{I}, 26)$$

$\vec{A}(\vec{r}, t)$ et $\phi(\vec{r}, t)$ sont alors définis par les équations :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{\nabla} \phi \right) = 0 \quad (\text{I}, 27)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{\nabla} \phi \right) = 0 \quad (\text{I}, 28)$$

Nous avons vu, au début de ce chapitre, que nous pouvons choisir $\phi(\vec{r}, t)$ nul sans restreindre la description du champ électromagnétique. Les équations (I,27) et (I,28) s'écrivent alors :

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I}, 29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{A} \right) = 0 \quad (\text{I}, 30)$$

La relation (I,30) montre que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}$ est seulement une fonction des coordonnées. On peut toujours annuler cette fonction en ajoutant à $\vec{A}$ le gradient d'une fonction ne dépendant pas du temps. L'équation (I,29) s'écrit alors :

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{I}, 31)$$

Le lagrangien par unité de volume de ce champ électromagnétique est de la forme :

$$L = \frac{1}{8\pi c^2} \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right)^2 - \frac{1}{8\pi} (\vec{\nabla} \times \vec{A})^2 \quad (\text{I}, 32)$$

Nous en déduisons pour le moment conjugué $\vec{P}$ de $\vec{A}$ l'expression :

$$\vec{P} = \frac{1}{4\pi c^2} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (\text{I}, 33)$$

Nous calculons à l'aide de (I,32) et (I,33) l'hamiltonien $\mathcal{H}$ par unité de volume du champ électromagnétique et nous trouvons :

$$\mathcal{H} = \vec{P} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - L = 2\pi c^2 P^2 + \frac{1}{8\pi} (\vec{\nabla} \times \vec{A})^2 \quad (\text{I}, 34)$$

soit, d'après (I,25) :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2) \quad (\text{I}, 35)$$

Les équations d'Hamilton qui décrivent le champ électromagnétique s'établissent à partir de (I,34) :

$$\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = 4\pi c^2 \vec{P} \quad \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = \frac{1}{4\pi} \Delta \vec{A} \quad (\text{I}, 36)$$

Dans le traitement de nombreuses applications nous avons besoin de développer $\vec{A}$ et $\vec{P}$ en ondes planes. Ces ondes planes, qui forment un système complet orthonormal, sont des fonctions vectorielles de $\vec{r}$, polarisées perpendiculairement au vecteur de propagation $\vec{K}$ si bien que nous avons $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 0$. Ces ondes planes sont de la forme :

$$\vec{u}_{\vec{K}\mu}(\vec{r}) = L^{-\frac{3}{2}} \vec{e}_{\vec{K}\mu} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) \quad (\text{I}, 37)$$

avec $\mu = 1$ ou 2 . Les vecteurs $\vec{K}$ sont choisis de telle sorte que les $\vec{u}_{\vec{K}\mu}(\vec{r})$ satisfassent à des conditions aux limites périodiques sur les parois d'un volume cubique d'arête L . Les $\vec{e}_{\vec{K}\mu}$ sont les vecteurs de polarisation, unitaires ; $\vec{e}_{\vec{K}1}$, $\vec{e}_{\vec{K}2}$ et $\vec{K}$ constituent un trièdre trirectangle direct et nous avons :

$$\vec{K} \cdot \vec{e}_{\vec{K}\mu} = 0 \quad \text{et} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{u}_{\vec{K}\mu} = 0$$

Les $\vec{u}_{\vec{K}\mu}(\vec{r})$ vérifient la condition d'orthonormalisation :

$$\int \vec{u}_{\vec{K}\mu}^* \cdot \vec{u}_{\vec{K}'\mu'} d^3r = \delta_{\vec{K}\vec{K}'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{I}, 38)$$

Les développements en $\vec{u}_{\vec{k}\mu}(\vec{r})$ de $\vec{A}$ et de $\vec{P}$ s'écrivent :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}\mu}' \left[q_{\vec{k}\mu}(t) \vec{u}_{\vec{k}\mu}(\vec{r}) + q_{\vec{k}\mu}^*(t) \vec{u}_{\vec{k}\mu}^*(\vec{r}) \right] \quad (\text{I}, 39)$$

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}\mu}' \left[p_{\vec{k}\mu}(t) \vec{u}_{\vec{k}\mu}(\vec{r}) + p_{\vec{k}\mu}^*(t) \vec{u}_{\vec{k}\mu}^*(\vec{r}) \right] \quad (\text{I}, 40)$$

Les opérateurs $q_{\vec{k}\mu}^*$ et $p_{\vec{k}\mu}^*$ sont les hermitiens conjugués de $q_{\vec{k}\mu}$ et $p_{\vec{k}\mu}$ respectivement. Ainsi, $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et $\vec{P}(\vec{r}, t)$ sont hermitiens. Le signe prime indique que les sommations sur $\vec{k}$ s'étendent à la moitié seulement de l'espace de $\vec{k}$ afin de ne pas considérer en plus des ondes $\vec{u}_{\vec{k}\mu}^*(\vec{r})$ les ondes $\vec{u}_{-\vec{k}\mu}(\vec{r})$ qui leur sont identiques.

Les $q_{\vec{k}\mu}(t)$ et les $p_{\vec{k}\mu}(t)$ satisfont aux relations de commutation :

$$\left[q_{\vec{k}\mu}, p_{\vec{k}'\mu'}^* \right] = \left[q_{\vec{k}\mu}^*, p_{\vec{k}'\mu'} \right] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{I}, 41)$$

En remplaçant dans (I,34) $\vec{A}(\vec{r}, t)$ et $\vec{P}(\vec{r}, t)$ par leurs expressions (I,39) et (I,40) nous obtenons :

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\mu}' \left[4\pi c^2 p_{\vec{k}\mu} p_{\vec{k}\mu}^* + \frac{\kappa^2}{4\pi} q_{\vec{k}\mu} q_{\vec{k}\mu}^* \right] \quad (\text{I}, 42)$$

Nous en déduisons les équations de mouvement :

$$i\hbar \dot{q}_{\vec{k}\mu} = [q_{\vec{k}\mu}, \mathcal{H}] = 4i\pi\hbar c^2 p_{\vec{k}\mu} \quad (\text{I}, 43)$$

$$i\hbar \dot{p}_{\vec{k}\mu} = [p_{\vec{k}\mu}, \mathcal{H}] = -\frac{i\hbar K^2}{4\pi} q_{\vec{k}\mu}$$

D'où :

$$\ddot{q}_{\vec{k}\mu} = 4\pi c^2 \dot{p}_{\vec{k}\mu} = -K^2 c^2 q_{\vec{k}\mu} = -\omega_{\vec{k}}^2 q_{\vec{k}\mu}$$

$$\ddot{q}_{\vec{k}\mu} + \omega_{\vec{k}}^2 q_{\vec{k}\mu} = 0$$

Nous trouvons alors :

$$q_{\vec{k}\mu}(t) = a_{\vec{k}\mu} e^{-i\omega_{\vec{k}} t} + a_{\vec{k}\mu}^* e^{i\omega_{\vec{k}} t} \quad (\text{I}, 44)$$

$$p_{\vec{k}\mu}(t) = -\frac{iK}{4\pi c} \left[a_{\vec{k}\mu} e^{-i\omega_{\vec{k}} t} - a_{\vec{k}\mu}^* e^{i\omega_{\vec{k}} t} \right] \quad (\text{I}, 45)$$

D'où :

$$a_{\vec{k}\mu} = \frac{1}{2} \left(q_{\vec{k}\mu} + \frac{4\pi i c}{K} p_{\vec{k}\mu} \right) e^{i\omega_{\vec{k}} t} \quad (\text{I}, 46)$$

$$a_{\vec{k}\mu}^* = \frac{1}{2} \left(q_{\vec{k}\mu} - \frac{4\pi i c}{K} p_{\vec{k}\mu} \right) e^{-i\omega_{\vec{k}} t}$$

Ces opérateurs satisfont aux relations de commutation :

$$[a_{\vec{k}\mu}, a_{\vec{k}'\mu'}^*] = [a'_{\vec{k}\mu}, a_{\vec{k}'\mu'}'^*] = \frac{2\pi\hbar c}{K} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{I,47})$$

En substituant (I,44) et (I,45) dans (I,42) nous avons :

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\mu}' \frac{K^2}{2\pi} \left(a_{\vec{k}\mu} a_{\vec{k}\mu}^* + a_{\vec{k}\mu}'^* a_{\vec{k}\mu}' \right) \quad (\text{I,48})$$

En effectuant dans cette dernière expression le changement d'opérateur :

$$\alpha_{\vec{k}\mu} = \sqrt{\frac{K}{2\pi\hbar c}} a_{\vec{k}\mu} \quad (\text{I,49})$$

nous obtenons :

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\mu}' \hbar\omega_{\vec{k}} \left(N_{\vec{k}\mu} + N_{\vec{k}\mu}' + 1 \right) \quad (\text{I,50})$$

où :

$$N_{\vec{k}\mu} = \alpha_{\vec{k}\mu}^* \alpha_{\vec{k}\mu}$$

Dans (I,44) nous pouvons interpréter le terme $a_{\vec{k}\mu}'^* e^{i\omega_{\vec{k}}t}$ comme une onde plane de vecteur de propagation $-\vec{k}$, si bien que nous pouvons identifier $a_{\vec{k}\mu}'$ à $a_{-\vec{k}\mu}$. L'expression (I,50) devient ainsi :

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{k}\mu} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(N_{\vec{k}\mu} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I,51})$$

où la sommation s'étend dès lors sur toutes les valeurs et directions de $\vec{k}$. L'énergie résiduelle du champ électromagnétique $\frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \mu} \hbar \omega_{\vec{k}}$ est infinie, ce qui n'a aucune importance puisque cette énergie n'interagit pas avec la matière. Les valeurs propres $n_{\vec{k}, \mu}$ de l'opérateur $N_{\vec{k}, \mu}$ sont des nombres entiers positifs ; $n_{\vec{k}, \mu}$ représente le nombre de quanta de lumière ou photons de fréquence angulaire $\omega_{\vec{k}}$. Si nous appelons $|\dots N_{\vec{k}, \mu} \dots\rangle$ le ket qui décrit l'état du champ électromagnétique nous avons :

$$\alpha_{\vec{k}, \mu} |\dots N_{\vec{k}, \mu} \dots\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}, \mu}} |\dots N_{\vec{k}, \mu} - 1 \dots\rangle \quad (I, 52)$$

$$\alpha_{\vec{k}, \mu}^* |\dots N_{\vec{k}, \mu} \dots\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}, \mu} + 1} |\dots N_{\vec{k}, \mu} + 1 \dots\rangle$$

$\alpha_{\vec{k}, \mu}$ et $\alpha_{\vec{k}, \mu}^*$ sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création de photons de pulsation $\omega_{\vec{k}}$, de polarisation $\vec{e}_{\vec{k}, \mu}$. Nous obtenons finalement pour $\vec{A}(\vec{r}, t)$ l'expression suivante :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\vec{k}, \mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{k}}}} \vec{e}_{\vec{k}, \mu} \left[\alpha_{\vec{k}, \mu} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{\vec{k}} t)} + \alpha_{\vec{k}, \mu}^* e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_{\vec{k}} t)} \right] \quad (I, 53)$$

où $V = L^3$ est le volume dans lequel nous avons quantifié le rayonnement.

Par suite des conditions aux limites périodiques le vecteur de propagation $\vec{K}$ d'un photon est de la forme :

$$\vec{K} = \frac{2\pi \vec{n}}{L}$$

où $\vec{n}$ est un vecteur dont les composantes n_1 , n_2 et n_3 sont des nombres entiers. La sommation sur $\vec{K}$ est donc identique à une sommation sur $\vec{n}$; dans la limite où L devient très grand les nombres n_1 , n_2 et n_3 deviennent également très grands et nous pouvons ainsi remplacer la sommation sur $\vec{n}$ par une intégrale :

$$\sum_{\vec{n}} = \int dn_1 dn_2 dn_3 = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dK_1 dK_2 dK_3 \quad (I,54)$$

où K_1 , K_2 et K_3 sont les composantes de $\vec{K}$ dans un repère fixe quelconque. L'expression (I,54) s'écrit encore :

$$\sum_{\vec{n}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int K^2 dK d\Omega \quad (I,55)$$

où $\Omega(\theta, \varphi)$ est l'angle solide qui repère la direction de $\vec{K}$. En utilisant la relation $\omega_{\vec{K}} = c K$ nous obtenons :

$$\sum_{\vec{n}} = \frac{V}{8\pi^3 c^3} \int \omega_{\vec{K}}^2 d\omega_{\vec{K}} d\Omega \quad (I,56)$$

La quantité $\int (\omega_{\vec{K}})^2 d\omega_{\vec{K}} = \frac{V \omega_{\vec{K}}^2}{8\pi^3 c^3} d\omega_{\vec{K}}$ est le nombre de modes de polarisation donnée, contenus dans un volume V dont la fréquence angulaire est comprise entre $\omega_{\vec{K}}$ et $\omega_{\vec{K}} + d\omega_{\vec{K}}$

et dont le vecteur de propagation $\vec{K}$ se trouve dans l'élément d'angle solide $d\Omega$. $\rho(\omega_{\vec{K}})$ s'appelle la densité d'états par unité de fréquence angulaire et par unité d'angle solide.

2. Quantification des ondes d'agitation thermique dans un cristal harmonique (5) (6) (7).

Nous considérons un cristal de dimensions finies, de volume V_c . Soit N le nombre de mailles de ce cristal ; nous appelons $\vec{n}$ le vecteur qui repère une maille dans un système trirectangle fixe, g est le nombre d'atomes ou d'ions par maille, chaque particule de masse $M_{\vec{j}}$ étant repérée dans la maille par un vecteur $\vec{j}$ qui situe ainsi le site cristallin dans la maille. Dans le système fixe le vecteur $\vec{n} + \vec{j}$ correspond donc à la position d'équilibre de la particule de masse $M_{\vec{j}}$. Les atomes ou les ions constituant le cristal vibrent au voisinage de leur position d'équilibre $\vec{n} + \vec{j}$; soit $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ le déplacement de la particule située en $\vec{j}$ dans la maille repérée par $\vec{n}$, par rapport à sa position d'équilibre. L'hamiltonien H_0 de vibration du cristal s'écrit dans l'approximation harmonique :

$$H_0 = \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{p_{\vec{n}, \vec{j}}^2}{2 M_{\vec{j}}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{n}' \\ \vec{j}, \vec{j}' \\ \alpha, \alpha'}} V_{\vec{j}, \vec{j}'}^{\vec{n}, \vec{n}'} u_{\vec{j}, \alpha}^{\vec{n}} u_{\vec{j}', \alpha'}^{\vec{n}'} \quad (I, 57)$$

où $\vec{p}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ est le moment conjugué de $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$; $u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}$ est la composante α de $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$. $V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}$ est un tenseur symétrique d'ordre 2 directement lié aux constantes élastiques du réseau cristallin. $V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}$ ne dépend que de la position relative des mailles $\vec{n}$ et $\vec{n}'$:

$$V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'} = V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}-\vec{n}'} = V_{\vec{j}'\vec{j}}^{\vec{n}'-\vec{n}} \quad (\text{I}, 58)$$

Un déplacement d'ensemble de toutes les particules dans une direction donnée ne modifiant en rien les forces subies par ces particules, nous pouvons écrire :

$$\sum_{\vec{n}'\vec{j}'} V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}-\vec{n}'} = 0 \quad (\text{I}, 59)$$

Les équations de mouvement sont de la forme :

$$M_{\vec{j}} \ddot{u}_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} = - \sum_{\vec{n}'\vec{j}'\alpha'} V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}-\vec{n}'} u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} \quad (\text{I}, 60)$$

Nous choisissons les solutions :

$$u_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) = \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{j}}(0) \exp[-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{n})] \quad (\text{I}, 61)$$

Dans cette expression $\vec{k}$ est un vecteur d'onde apparaissant dans le facteur de phase $\exp(i \vec{k} \cdot \vec{n})$; $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{j}}$ est le déplacement de l'atome $\vec{j}$ dans la maille $\vec{n} = 0$ au temps $t = 0$. La fréquence angulaire ω est solution de l'équation séculaire :

$$M_{\vec{j}} \omega^2 u_{\vec{j}\alpha}^0 = \sum_{\vec{j}'\alpha'} G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\alpha\alpha'}(\vec{k}) u_{\vec{j}'\alpha'}^0 \quad (\text{I}, 62)$$

avec;

$$G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\alpha\alpha'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{n}} V_{\vec{j}\vec{j}'}^{\alpha\alpha'}(\vec{n}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}} \quad (\text{I}, 63)$$

La relation (I,62) constitue un système de $3g$ équations linéaires et homogènes correspondant aux $3g$ déplacements des g atomes ou ions contenus dans une maille. Il existe donc en général $3g$ valeurs propres de ω^2 . Ces valeurs propres sont réelles et positives, sinon le réseau cristallin ne pourrait être en équilibre. Pour déterminer les vecteurs $\vec{k}$, nous imposons aux déplacements $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ des conditions cycliques : Si le cristal est un parallélépipède de dimensions L_1 , L_2 et L_3 suivant trois axes de coordonnées rectangulaires nous devons avoir :

$$\vec{u}_{\vec{j}}^{n_1, n_2, n_3} = \vec{u}_{\vec{j}}^{n_1+L_1, n_2+L_2, n_3+L_3}$$

soit d'après (I,61) :

$$e^{ik_1 L_1} = e^{ik_2 L_2} = e^{ik_3 L_3} = 1$$

Les composantes de $\vec{k}$ sont donc réelles et sont égales à des multiples de $2\pi/L_1$, $2\pi/L_2$, $2\pi/L_3$ respectivement. En introduisant les conditions cycliques dans la dynamique d'un réseau cristallin, nous ne faisons que négliger des effets de surface.

D'après (I,61) nous voyons que deux vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ décrivent la même vibration si :

$$\exp \left[i (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{n} \right] = 1$$

c'est-à-dire si $(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{n}$ est un multiple de 2π . Nous sommes amenés à introduire les vecteurs $\vec{b}$ tels que :

$$\exp \left[i \vec{b} \cdot \vec{n} \right] = 1 \quad \text{quel que soit } \vec{n}.$$

Ces vecteurs définissent le réseau réciproque du réseau direct. L'ensemble des vecteurs $\vec{b}$ ne dépend que du groupe de translation du réseau direct et non de la structure de la maille cristalline. En revenant à la définition de $\vec{k}$, nous voyons que deux vecteurs sont équivalents s'ils diffèrent d'un vecteur du réseau réciproque. Par convention, de tous les vecteurs équivalents, nous choisissons celui qui a la plus petite longueur. Les vecteurs $\vec{k}$ ainsi choisis définissent dans l'espace réciproque une maille qui contient toutes les différentes valeurs possibles des $\vec{k}$.

En résumé, les vibrations fondamentales d'un réseau cristallin peuvent être décrites par des ondes progressives (I,61) où $\vec{k}$ apparaît être un vecteur de propagation. A chaque vecteur $\vec{k}$ donné correspondent $3g$ modes de vibrations différents, relatifs aux différentes solutions de (I,62). Les solutions ω seront désormais notées $\omega(\vec{k}, s)$ où $s = 1, 2, \dots, 3g$. Lorsque $\vec{k}$ varie, les

$\omega(\vec{k}, s)$ constituent un ensemble de $3g$ courbes appelées branches de dispersion. Quand $\vec{k}$ tend vers zéro on peut voir que trois modes de vibration ont des fréquences qui s'annulent ; les branches de dispersion auxquelles appartiennent ces trois modes sont les branches acoustiques du cristal ; en effet la vitesse de groupe $\left(\frac{\partial \omega(\vec{k}, s)}{\partial \vec{k}}\right)_{\vec{k}=0}$ est égale à la vitesse des ondes sonores dans le cristal. D'après (I,61) nous voyons que, lorsque $\vec{k} = 0$, les déplacements de tous les atomes ou ions de la maille sont égaux. Les trois solutions trouvées pour $\vec{k} = 0$ ne diffèrent donc que par les directions des déplacements d'ensemble correspondants. Nous pouvons parler alors d'ondes sonores de trois polarisations différentes ; nous avons une onde longitudinale produisant des forces de compression dans le cristal et deux ondes transversales produisant des forces de cisaillement. Par extension, nous disons que nous avons une branche acoustique longitudinale et deux branches acoustiques transversales. Les $3g - 3$ autres branches de dispersion sont les branches optiques : pour $\vec{k} = 0$, les pulsations $\omega(0, s)$ ne s'annulent pas mais, en général, les vitesses de groupes s'annulent. Comme pour les branches acoustiques, s indique la polarisation des branches optiques. Les modes optiques interviennent directement dans les phénomènes d'émission ou d'absorption infra-rouge.

L'équation séculaire (I,62) peut se mettre sous une forme plus symétrique :

$$\omega^2 \sqrt{M_{\vec{j}}} u_{\vec{j}\alpha}^{\circ} = \sum_{\alpha' \vec{j}'} \frac{G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\alpha\alpha'}(\vec{k})}{\sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}}} \sqrt{M_{\vec{j}'}} u_{\vec{j}'\alpha'}^{\circ}$$

Nous développons les déplacements $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)$ en modes normaux de vibration ($\vec{k}, s$) :

$$\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) = \frac{1}{\sqrt{N_g M_{\vec{j}}}} \sum_{\vec{k}, s} Q_{\vec{k}, s}(t) e^{i \vec{k} \cdot \vec{n}} \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \quad (I, 64)$$

où les $Q_{\vec{k}, s}(t)$ sont des coordonnées normales ; $\vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s)$ sont des vecteurs de polarisation. La relation (I, 62) devient :

$$\sum_{\alpha', \vec{j}'} \left[\omega^2(\vec{k}, s) \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{\vec{j} \vec{j}'} - \frac{G_{\vec{j} \vec{j}'}^{\alpha \alpha'}(\vec{k})}{\sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}}} \right] v_{\vec{j}, \alpha'}(\vec{k}, s) = 0 \quad (I, 65)$$

Nous avons utilisé les relations :

$$\frac{1}{N_g} \sum_{\vec{n}, \vec{j}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{n}} \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}^*(\vec{k}', s') = \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{ss'} \quad (I, 66)$$

$$\frac{1}{N_g} \sum_{\vec{k}, s} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} v_{\vec{j}, \alpha}(\vec{k}, s) v_{\vec{j}', \alpha'}^*(\vec{k}, s) = \delta_{\vec{n} \vec{n}'} \delta_{\vec{j} \vec{j}'} \delta_{\alpha \alpha'} \quad (I, 67)$$

$$\text{d'où : } \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}^*(\vec{k}, s') = \delta_{ss'} \quad (I, 68)$$

Nous signalons les résultats :

$$\sum_{\vec{n}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{n}} = N \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \quad \sum_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} = N \delta_{\vec{n} \vec{n}'} \quad (I, 69)$$

où N est le nombre total de mailles du cristal.

Le déplacement $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ étant réel nous avons

$$Q_{-\vec{k},s} = Q_{\vec{k},s}^*$$

$$\vec{v}_{\vec{j}}(-\vec{k},s) = \vec{v}_{\vec{j}}^*(\vec{k},s)$$

Nous trouvons pour l'énergie totale de vibration du cristal

l'expression :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} |\dot{Q}_{\vec{k},s}|^2 + \frac{1}{2g} \sum_{\substack{\vec{j},\vec{j}' \\ \alpha,\alpha'}} \sum_{\vec{k},s,s'} \frac{G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\alpha\alpha'}(-\vec{k})}{\sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}}} Q_{\vec{k},s} Q_{\vec{k},s'}^* v_{\vec{j}\alpha}(\vec{k},s) v_{\vec{j}'\alpha'}^*(\vec{k},s')$$

soit d'après (I,65) :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \left(|\dot{Q}_{\vec{k},s}|^2 + \omega^2(\vec{k},s) |Q_{\vec{k},s}|^2 \right) = \sum_{\vec{k},s} E_{\vec{k},s} \quad (\text{I},70)$$

avec :

$$E_{\vec{k},s} = \frac{1}{2} |\dot{Q}_{\vec{k},s}|^2 + \frac{1}{2} \omega^2(\vec{k},s) |Q_{\vec{k},s}|^2$$

L'énergie du cristal est donc la somme des énergies de $3Ng$ oscillateurs harmoniques indépendants.

Le moment conjugué $P_{\vec{k},s}$ de $Q_{\vec{k},s}$ étant égal à $\dot{Q}_{-\vec{k},s}$,

l'hamiltonien de vibration du cristal s'écrit :

$$H_0 = \sum_{\vec{k},s} \frac{1}{2} \left(P_{\vec{k},s} P_{-\vec{k},s} + \omega^2(\vec{k},s) Q_{\vec{k},s} Q_{-\vec{k},s} \right) = \sum_{\vec{k},s} H_{\vec{k},s} \quad (\text{I},71)$$

Nous considérons à présent que les $P_{\vec{k},s}$ et les $Q_{\vec{k},s}$ sont des opérateurs. Comme les $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ et les $\vec{p}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ satisfont aux relations de

commutation :

$$\left[u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}, p_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} \right] = i\hbar \delta_{\vec{n}\vec{n}'} \delta_{\vec{j}\vec{j}'} \delta_{\alpha\alpha'}$$

nous trouvons que $\vec{P}_{\vec{k}s}$ et $\vec{Q}_{\vec{k}s}$ doivent satisfaire à la relation :

$$\left[\vec{Q}_{\vec{k}s}, \vec{P}_{\vec{k}'s'} \right] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{ss'} \quad (\text{I}, 72)$$

A la place des $\vec{Q}_{\vec{k}s}$ et des $\vec{P}_{\vec{k}s}$ nous pouvons utiliser des opérateurs $a_{\vec{k}s}$ et $a_{\vec{k}s}^+$ qui sont des combinaisons linéaires des $\vec{Q}_{\vec{k}s}$ et des $\vec{P}_{\vec{k}s}$. Nous les définissons ainsi :

$$a_{\vec{k}s} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\vec{k},s)}} \left[\omega(\vec{k},s) \vec{Q}_{\vec{k}s} + i \vec{P}_{-\vec{k}s} \right] \quad (\text{I}, 73)$$

$$a_{\vec{k}s}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\vec{k},s)}} \left[\omega(\vec{k},s) \vec{Q}_{-\vec{k}s} - i \vec{P}_{\vec{k}s} \right]$$

$a_{\vec{k}s}$ et $a_{\vec{k}s}^+$ sont hermitiens conjugués l'un de l'autre. D'après

(I, 72) ils vérifient les relations de commutation :

$$\left[a_{\vec{k}s}, a_{\vec{k}'s'} \right] = 0$$

$$\left[a_{\vec{k}s}^+, a_{\vec{k}'s'}^+ \right] = 0 \quad (\text{I}, 74)$$

$$\left[a_{\vec{k}s}, a_{\vec{k}'s'}^+ \right] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{ss'}$$

A l'aide des relations (I,73) nous établissons les expressions :

$$P_{\vec{k}s} = i \sqrt{\frac{\hbar \omega(\vec{k},s)}{2}} \left(a_{\vec{k}s}^+ - a_{-\vec{k}s} \right) \quad (\text{I},75)$$

$$Q_{-\vec{k}s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2 \omega(\vec{k},s)}} \left(a_{\vec{k}s}^+ + a_{-\vec{k}s} \right)$$

L'hamiltonien (I,71) s'écrit :

$$H_0 = \sum_{\vec{k}s} \hbar \omega(\vec{k},s) \left(a_{\vec{k}s}^+ a_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I},76)$$

Les états vibratoires du cristal sont représentés par les kets $|\dots N_{\vec{k}s} \dots\rangle$ qui sont vecteurs propres de l'opérateur $N_{\vec{k}s} = a_{\vec{k}s}^+ a_{\vec{k}s}$ dont les valeurs propres $n_{\vec{k}s}$ sont des nombres entiers positifs :

$$N_{\vec{k}s} |\dots N_{\vec{k}s} \dots\rangle = n_{\vec{k}s} |\dots N_{\vec{k}s} \dots\rangle \quad (\text{I},77)$$

En appliquant $a_{\vec{k}s}^+$ et $a_{\vec{k}s}$ sur le ket $|\dots N_{\vec{k}s} \dots\rangle$ nous obtenons :

$$a_{\vec{k}s}^+ |\dots N_{\vec{k}s} \dots\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}s} + 1} |\dots N_{\vec{k}s} + 1_{\vec{k}s} \dots\rangle \quad (\text{I},78)$$

$$a_{\vec{k}s} |\dots N_{\vec{k}s} \dots\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}s}} |\dots N_{\vec{k}s} - 1_{\vec{k}s} \dots\rangle$$

Dans l'expression de l'énergie de vibration du cristal

$$E = \sum_{\vec{k}, s} \frac{1}{2} \hbar \omega(\vec{k}, s) + \sum_{\vec{k}, s} n_{\vec{k}, s} \hbar \omega(\vec{k}, s) \quad (I, 79)$$

nous pouvons interpréter la quantité $n_{\vec{k}, s} \hbar \omega(\vec{k}, s)$ comme l'énergie de $n_{\vec{k}, s}$ quanta de vibration, chacun ayant une énergie $\hbar \omega(\vec{k}, s)$. Par analogie avec les quanta lumineux ou photons, les quanta de vibration sont appelés phonons. Un phonon est donc une quasi-particule d'énergie $\hbar \omega(\vec{k}, s)$, de vecteur de propagation $\vec{k}$, de vitesse $\frac{\partial \omega(\vec{k}, s)}{\partial \vec{k}}$, de vecteur de polarisation $\vec{v}_j(\vec{k}, s)$. Il appartient à la branche de dispersion s . Suivant l'indice s un phonon est dit acoustique ou optique.

D'après les relations (I, 78) les opérateurs $a_{\vec{k}, s}^+$ et $a_{\vec{k}, s}$ sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon $(\vec{k}, s)$. Les relations de commutation (I, 74) montrent que les phonons obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Des auteurs ont montré, par ailleurs, que les phonons ont un spin égal à 1.

Les équations d'évolution des opérateurs $a_{\vec{k}, s}^+$ et $a_{\vec{k}, s}$ ont pour solutions :

$$a_{\vec{k}, s}^+(t) = a_{\vec{k}, s}^+ e^{i\omega(\vec{k}, s)t} \quad a_{\vec{k}, s}(t) = a_{\vec{k}, s} e^{-i\omega(\vec{k}, s)t} \quad (I, 80)$$

En utilisant (I,64) (I,75) et (I,80) nous trouvons finalement pour $\vec{u}_{\vec{j}}$ et $\vec{p}_{\vec{j}}$ les expressions suivantes :

$$\vec{u}_{\vec{j}} = \frac{1}{\sqrt{N g M_{\vec{j}}}} \sum_{\vec{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar}{2 \omega(\vec{k}, s)}} \left[a_{\vec{k}_s}^+ \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega(\vec{k}, s)t)] + a_{\vec{k}_s} \vec{v}_{\vec{j}}^*(\vec{k}, s) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega(\vec{k}, s)t)] \right] \quad (I, 81)$$

$$\vec{p}_{\vec{j}} = i \sqrt{\frac{M_{\vec{j}}}{N g}} \sum_{\vec{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{2}} \left[a_{\vec{k}_s}^+ \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \exp[-i(\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega(\vec{k}, s)t)] - a_{\vec{k}_s} \vec{v}_{\vec{j}}^*(\vec{k}, s) \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega(\vec{k}, s)t)] \right] \quad (I, 82)$$

En adoptant la notation :

$$a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} = \begin{cases} a_{\vec{k}_s}^+ & \varepsilon = +1 \\ a_{\vec{k}_s} & \varepsilon = -1 \end{cases}$$

les expressions (I,81) et (I,82) deviennent :

$$\vec{u}_{\vec{j}} = \frac{1}{\sqrt{N g M_{\vec{j}}}} \sum_{\varepsilon \vec{k}_s} \sqrt{\frac{\hbar}{2 \omega(\vec{k}, s)}} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s) \exp[-i\varepsilon(\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega(\vec{k}, s)t)] \quad (I, 84)$$

$$\vec{p}_{\vec{j}} = i \sqrt{\frac{M_{\vec{j}}}{N_g}} \sum_{\vec{k}, s} \sqrt{\frac{\hbar \omega(\vec{k}, s)}{2}} \varepsilon_{\vec{k}, s} a_{\vec{k}, s} \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s) \exp[-i \varepsilon (\vec{k} \cdot \vec{n} - \omega(\vec{k}, s) t)] \quad (I, 85)$$

3. Hamiltonien d'interaction entre photons et phonons. Calcul des sections efficaces différentielles de diffusion Brillouin et Raman.

Par application de la formule (I, 7) et par extension de l'expression (I, 23) l'hamiltonien total des ions constituant un cristal, soumis à l'action d'un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$, se met sous la forme :

$$H = \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{1}{2 M_{\vec{j}}} \left[\vec{p}_{\vec{j}}^2 - Z_{\vec{j}} \frac{\vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}})}{c} \right]^2 + \sum_{\vec{n}, \vec{j}, \vec{n}', \vec{j}', \dots} V(\vec{r}_{\vec{j}}, \vec{r}_{\vec{j}'}, \dots) \quad (I, 86)$$

où $Z_{\vec{j}}$ est la charge de l'ion $\vec{j}$, $\frac{M_{\vec{j}}}{n}$ sa masse, $\vec{r}_{\vec{j}}$ le vecteur qui le repère dans un système fixe. $V(\vec{r}_{\vec{j}}, \vec{r}_{\vec{j}'}, \dots)$ est l'énergie potentielle des ions. En développant (I, 86) nous obtenons :

$$H = \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{p_{\vec{j}}^2}{2 M_{\vec{j}}} + \sum_{\vec{n}, \vec{j}, \vec{n}', \vec{j}', \dots} V(\vec{r}_{\vec{j}}, \vec{r}_{\vec{j}'}, \dots) - \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}}{2 M_{\vec{j}} c} \left[\vec{p}_{\vec{j}} \cdot \vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}) + \vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}) \cdot \vec{p}_{\vec{j}} \right] + \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{2 M_{\vec{j}} c^2} A^2(\vec{r}_{\vec{j}}) \quad (I, 87)$$

Les ions effectuent des petits déplacements $\vec{u}_j^{\vec{n}}$ autour de leur position d'équilibre $\vec{R} + \vec{n} + \vec{j}$, le vecteur $\vec{R}$ repérant le centre des masses du cristal dans un système fixe. L'énergie potentielle $V(\vec{r}_j^{\vec{n}}, \vec{r}_j^{\vec{n}}, \dots)$ avec $\vec{r}_j^{\vec{n}} = \vec{R} + \vec{n} + \vec{j} + \vec{u}_j^{\vec{n}}$ est une fonction des $\vec{u}_j^{\vec{n}}$ et peut se développer en une série des $\vec{u}_j^{\vec{n}}$. Dans l'approximation harmonique nous avons ainsi.

$$V = \sum_{\vec{n}, \vec{j}, \alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}} \right)_{u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}=0} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{j}, \alpha \\ \vec{n}', \vec{j}', \alpha'}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} \partial u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'}} \right)_{u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}=u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'}=0} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} \quad (I,88)$$

Nous avons éliminé le terme constant dans (I,88) en déplaçant le zéro de l'énergie. Le premier terme du développement s'annule identiquement : en effet les positions d'équilibre sont déterminées par les conditions

$$\left(\frac{\partial V}{\partial u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}} \right)_{u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}=0} = 0$$

Il ne reste finalement que le deuxième terme de (I,88) identique à l'énergie potentielle figurant dans l'expression (I,57) de l'hamiltonien de vibration H_0 du cristal. L'hamiltonien total (I,87) s'écrit donc :

$$H = H_0 + H'$$

où H_0 est l'hamiltonien principal dont nous connaissons les valeurs propres (I,79) et les vecteurs propres $|\dots N_{ks} \dots\rangle$; H' est l'hamiltonien d'interaction entre les vibrations du cristal et le champ électromagnétique décrit par le vecteur $\vec{A}(\vec{r}_j^{\vec{n}})$. H' est de la forme :

$$H' = H'_1 + H'_2$$

$$H'_1 = - \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}}{2 M_{\vec{j}} c} \left[\vec{p}_{\vec{j}} \cdot \vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}) + \vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}) \cdot \vec{p}_{\vec{j}} \right] \quad (\text{I}, 89)$$

$$H'_2 = \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{2 M_{\vec{j}} c^2} A^2(\vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}) \quad (\text{I}, 90)$$

Nous rappelons l'expression de l'opérateur $\vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}})$ en représentation de Schrödinger :

$$\vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}) = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\vec{k}, \mu} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} \vec{e}_{\vec{k}\mu} \left[\alpha_{\vec{k}\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}} + \alpha_{\vec{k}\mu}^* e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}} \right]$$

ou encore :

$$\vec{A}(\vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}) = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}} \sum_{\eta \vec{k}, \mu} \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{k}}} \right)^{1/2} \vec{e}_{\vec{k}\mu} e^{-i\eta \vec{k} \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}}} \quad (\text{I}, 91)$$

avec $\alpha_{\vec{k}\mu}^{\eta} = \alpha_{\vec{k}\mu}^*$ ou $\alpha_{\vec{k}\mu}$ suivant que η est égal à +1 ou -1.

Le terme H'_1 proportionnel à $\alpha_{\vec{k}\mu}^{\eta}$ décrit des phénomènes d'absorption ou d'émission de lumière. C'est ce terme qui intervient dans la théorie de l'émission et de l'absorption infra-rouge.

Le terme H'_2 qui est constitué d'opérateurs en $\alpha_{\vec{k}\mu}^\eta \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\eta'}$ décrit des phénomènes d'absorption ou d'émission de deux photons. Mais il décrit également les phénomènes de diffusion de lumière où un photon incident de fréquence angulaire $\omega_{\vec{k}}$, de vecteur de propagation $\vec{k}$, de polarisation $\vec{e}_{\vec{k}\mu}$ est absorbé par le cristal alors qu'un photon de fréquence angulaire $\omega_{\vec{k}'}$ est émis avec un vecteur de polarisation $\vec{e}_{\vec{k}'\mu'}$ dans une direction déterminée par un vecteur de propagation $\vec{k}'$. Ces phénomènes correspondent aux effets Brillouin et Raman dont nous allons développer une théorie.

Nous supposons le rayonnement lumineux assez peu intense pour pouvoir considérer l'hamiltonien de couplage H' comme une perturbation de l'hamiltonien principal H_0 , que nous traiterons au premier ordre seulement. A cet ordre de perturbation nous voyons que seul le terme H'_2 peut décrire les phénomènes de diffusion. En remplaçant dans l'expression (I,90) de H'_2 le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r} \frac{\vec{n}}{j})$ par son développement (I,91) nous obtenons :

$$H'_2 = \frac{n\hbar}{V} \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \sum_{\eta, \vec{k}\mu, \eta', \vec{k}'\mu'} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}} (\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'})^{-1/2} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'}) \alpha_{\vec{k}\mu}^\eta \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\eta'} e^{-i(\eta\vec{k} + \eta'\vec{k}') \cdot \vec{r} \frac{\vec{n}}{j}} \quad (I, 92)$$

Dans cette expression, $Z_{\vec{j}}$ et $M_{\vec{j}}$ sont éventuellement la charge et la masse efficaces de l'ion $\vec{j}$, en accord avec les considérations développées lors de l'établissement de la formule (I,22).

En supposant le rayonnement monochromatique de pulsation $\omega_{\vec{k}}$,

l'hamiltonien de diffusion H'_d s'écrit :

$$H'_d = \frac{\pi \hbar}{V} \sum_{\vec{n}_j, \vec{k}, \mu} \frac{Z_j^2}{M_j} (\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'})^{-1/2} (\vec{e}_{\vec{k}, \mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \mu'}) \alpha_{\vec{k}, \mu} \alpha_{\vec{k}', \mu'}^* \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_j] \quad (I, 93)$$

L'amplitude de probabilité pour que le système cristal-rayonnement passe d'un état initial $|i\rangle$ à un état final $|f\rangle$ est donnée par l'expression :

$$A_{i \rightarrow f} = \langle f | U | i \rangle \quad (I, 94)$$

où U est l'opérateur d'évolution du système cristal-rayonnement. Soit

$|\psi(t_0)\rangle$ le vecteur propre représentant l'état dynamique de ce système à l'instant t_0 ; le vecteur $|\psi(t)\rangle$ représentant son état à un instant ultérieur t est exactement déterminé par $|\psi(t_0)\rangle$. Comme la superposition linéaire des états est préservée au cours du temps, la correspondance entre $|\psi(t)\rangle$ et $|\psi(t_0)\rangle$ est linéaire et définit un certain opérateur linéaire $U(t, t_0)$, l'opérateur d'évolution :

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \quad (I, 95)$$

avec la condition $U(t_0, t_0) = 1$

En remplaçant le vecteur $|\psi(t)\rangle$ par son expression (I,95) dans l'équation de Schrödinger

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$$

où H est l'hamiltonien total du système, on obtient pour $U(t, t_0)$ l'équation différentielle :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H U(t, t_0) \quad (I, 96)$$

Si l'hamiltonien H est hermitien, $U(t, t_0)$ est un opérateur unitaire. Si, d'autre part, H ne dépend pas explicitement du temps - ce qui correspond justement au cas que nous analysons - l'équation (I,96) se résoud immédiatement et la solution en est :

$$U(t, t_0) = e^{-i \frac{H}{\hbar} (t - t_0)}$$

avec : $H = \mathcal{H}_0 + H'_d$

où nous avons :

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{\vec{k}, \mu} \hbar \omega_{\vec{k}} \left(\alpha_{\vec{k}, \mu}^* \alpha_{\vec{k}, \mu} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{k}, s} \hbar \omega(\vec{k}, s) \left(a_{\vec{k}, s}^* a_{\vec{k}, s} + \frac{1}{2} \right) \quad (I, 97)$$

En posant $U(t, t_0) = e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar} (t - t_0)} U'(t, t_0)$ dans l'équation (I,96) et en remplaçant H par $\mathcal{H}_0 + H'_d$, nous obtenons :

$$\frac{\partial U'}{\partial t} = \frac{1}{i \hbar} e^{i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar} (t - t_0)} H'_d e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar} (t - t_0)} U'$$

La solution de cette équation satisfaisant à la condition initiale $U'(t_0, t_0) = 1$ est donnée par l'équation intégrale :

$$U'(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(\tau - t_0)} H'_d e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(\tau - t_0)} U'(\tau, t_0) d\tau$$

Nous ^{en}déduisons que $U(t, t_0)$ est défini par l'équation intégrale

$$U(t, t_0) = e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(t - t_0)} \left[1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(\tau - t_0)} H'_d U(\tau, t_0) d\tau \right] \quad (\text{I, 98})$$

Cette équation se résout par itération et nous obtenons au premier ordre en H'_d :

$$U^{(1)}(t, t_0) = e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(t - t_0)} \left[1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t e^{i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(\tau - t_0)} H'_d e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(\tau - t_0)} d\tau \right]$$

ou encore :

$$U^{(1)}(t - t_0) = e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}(t - t_0)} \left[1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t - t_0} e^{i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}\tau} H'_d e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}\tau} d\tau \right] \quad (\text{I, 99})$$

L'opérateur $U^{(1)}(t, t_0)$ étant stationnaire, nous pouvons remplacer $t - t_0$ par t . L'amplitude de probabilité (I, 94) s'écrit alors :

$$\mathcal{A}_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \langle f | e^{-i \frac{\mathcal{H}_0}{\hbar}t} \int_0^t H'_d(\tau) d\tau | i \rangle \quad (\text{I, 100})$$

où $H'_d(\tau)$ est la représentation d'interaction de H'_d :

$$H'_d(\tau) = e^{\frac{i H_0 \tau}{\hbar}} H'_d e^{-\frac{i H_0 \tau}{\hbar}} \quad (\text{I, 101})$$

La probabilité de transition de l'état $|i\rangle$ à l'état final $|f\rangle$ est donnée par l'expression :

$$W_{i \rightarrow f}^{(1)} = |\langle f | U^{(1)} | i \rangle|^2$$

$$W_{i \rightarrow f}^{(1)} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle f | \int_0^t H'_d(\tau) d\tau | i \rangle \right|^2 \quad (\text{I, 102})$$

La quantité qui nous importe est la probabilité de transition par unité de temps $w_{i \rightarrow f}$; nous trouvons :

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{d W_{i \rightarrow f}^{(1)}}{d t} = \frac{1}{\hbar^2} \langle i | H_d'^* | f \rangle \int_0^t \left[\langle f | H'_d(\tau - t) | i \rangle + \langle f | H'_d(t - \tau) | i \rangle \right] d\tau$$

expression qui s'écrit aussi :

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-t}^t \langle i | H_d'^* | f \rangle \langle f | H'_d(\tau) | i \rangle d\tau \quad (\text{I, 103})$$

Comme la durée de l'expérience t est toujours très supérieure à l'inverse de n'importe quelle fréquence caractéristique du système cristal-rayonnement nous pouvons étendre l'intégration dans (I,103) de $-\infty$ à $+\infty$:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle i | H_d'^* | f \rangle \langle f | H_d'(\tau) | i \rangle d\tau \quad (I, 104)$$

Dans nos calculs nous utilisons la base des vecteurs propres de $\mathcal{H}_0$ qui, rappelons-le, est la somme de l'hamiltonien du rayonnement et de l'hamiltonien de vibrations H_0 . Ces vecteurs propres sont donc des produits tensoriels de vecteurs propres de l'hamiltonien du rayonnement par des vecteurs propres de l'hamiltonien de vibrations. En appelant $|\psi\rangle$ un ket décrivant l'état du système, nous avons :

$$|\psi\rangle = |N_{\vec{k}\mu}, N_{\vec{k}'\mu'}, \dots\rangle |\phi\rangle$$

où ϕ est vecteur propre de l'hamiltonien de vibrations H_0 ;

$|N_{\vec{k}\mu}, N_{\vec{k}'\mu'}, \dots\rangle$ décrit l'état d'un rayonnement constitué par $n_{\vec{k}\mu}$ photons de pulsation $\omega_{\vec{k}}$, de polarisation $\vec{e}_{\vec{k}\mu}$ et $n_{\vec{k}'\mu'}$ photons de pulsation $\omega_{\vec{k}'}$, de polarisation $\vec{e}_{\vec{k}'\mu'}$. Les états du rayonnement avant et après l'interaction sont déterminés par le processus-même de l'interaction. Ainsi, dans le cas d'un phénomène de diffusion, l'état initial du rayonnement est caractérisé par le ket $|N_{\vec{k}\mu}, 0_{\vec{k}'\mu'}\rangle$ puisque le rayonnement supposé monochromatique, est formé de $n_{\vec{k}\mu}$ photons incidents ; l'état final est décrit par le ket $|N_{\vec{k}\mu}-1_{\vec{k}\mu}, 1_{\vec{k}'\mu'}\rangle$: en effet, un photon incident a été absorbé par le cristal et un photon

de pulsation $\omega_{\vec{k}}$, a été diffusé. Les vecteurs propres du système global avant et après l'interaction peuvent donc s'écrire :

$$|i\rangle = |N_{\vec{k}\mu}, 0_{\vec{k}'\mu'}\rangle |\phi_i\rangle$$

$$|f\rangle = |N_{\vec{k}\mu}-1_{\vec{k}\mu}, 1_{\vec{k}'\mu'}\rangle |\phi_f\rangle$$

En utilisant l'expression (I,93) de H'd, nous trouvons :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{\pi^2}{V^2} \sum_{\vec{n}_j \vec{n}_{j'}} \sum_{\vec{k}'\mu'} \frac{Z_j^2 Z_{j'}^2}{M_j M_{j'}} \frac{n_{\vec{k}\mu} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t} \times$$

$$\langle \phi_i | e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}_{j'}}} | \phi_f \rangle \langle \phi_f | e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}_{j'}}} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} | \phi_i \rangle dt$$

(I,105)

D'après les relations (I,55) et (I,56) la sommation sur

$\vec{k}'$ peut être remplacée par une intégration :

$$\sum_{\vec{k}'} = \frac{V}{8\pi^3 c^3} \int \omega_{\vec{k}'}^2 d\omega_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{k}'} = \frac{V}{8\pi^3 \hbar c^3} \int \omega_{\vec{k}'}^2 dE_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{k}'}$$

nous obtenons ainsi :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{n_{\vec{k}\mu}}{8\pi \hbar c^3 V \omega_{\vec{k}}} \sum_{\vec{n}_j \vec{n}_{j'}} \sum_{\mu'} \frac{Z_j^2 Z_{j'}^2}{M_j M_{j'}} \int d\Omega_{\vec{k}'} dE_{\vec{k}'} \omega_{\vec{k}'} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \times$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t} \langle \phi_i | e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}_{j'}}} | \phi_f \rangle \langle \phi_f | e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{j}}^{\vec{n}_{j'}}} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} | \phi_i \rangle$$

(I,106)

Nous pouvons définir une probabilité de transition de i à f par unité de temps, par unité d'énergie diffusé et par unité d'angle solide par l'expression :

$$\frac{d^2 w_{i \rightarrow f}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{n_{\vec{k}\mu} \omega_{\vec{k}}}{8\pi \hbar c^3 V \omega_{\vec{k}}} \sum_{\vec{n}_f \vec{n}_{f'}} \sum_{\mu'} \frac{Z_f^2 Z_{f'}^2}{M_f^2 M_{f'}^2} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \times$$

$$\langle \phi_i | e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{f}}^{\vec{n}_{f'}}} | \phi_f \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t} \langle \phi_f | e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{f}}^{\vec{n}_f}} e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}} | \phi_i \rangle dt$$

(I, 107)

La section différentielle de diffusion est par définition la probabilité de transition par unité de temps, par unité d'énergie, par unité d'angle solide et par unité de flux incident. Le flux incident étant $\frac{n_{\vec{k}\mu} c}{V}$, nous obtenons pour la section différentielle la formule :

$$\frac{d^2 \sigma_{i \rightarrow f}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{\omega_{\vec{k}}}{8\pi \hbar c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\vec{n}_f \vec{n}_{f'}} \sum_{\mu'} \frac{Z_f^2 Z_{f'}^2}{M_f^2 M_{f'}^2} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \langle \phi_i | e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{f}}^{\vec{n}_{f'}}} | \phi_f \rangle$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t} \langle \phi_f | e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_{\vec{f}}^{\vec{n}_f}} e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}} | \phi_i \rangle dt \quad (\text{I, 108})$$

L'état dynamique du cristal n'est pas connu de façon précise ; on se contente de dire que le cristal a la probabilité p_i de se trouver dans l'état $|\phi_i\rangle$ avec une énergie E_i . Nous devons donc prendre la moyenne de l'expression (I, 108) sur tous les états initiaux possibles

et tous les états finaux compatibles avec les états initiaux. Nous obtenons :

$$\frac{d^2 \sigma}{dE_{\vec{K}}, d\Omega_{\vec{K}'}} = \frac{\omega_{\vec{K}'}}{8\pi\hbar c^4 \omega_{\vec{K}}} \sum_{\mu'} \left(\vec{e}_{\vec{K}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{K}'\mu'} \right)^2 \sum_{\vec{n}_{\vec{J}} \vec{n}_{\vec{J}'}} \frac{Z_{\vec{J}}^2 Z_{\vec{J}'}^2}{M_{\vec{J}} M_{\vec{J}'}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_{\vec{K}} - \omega_{\vec{K}'})t} \quad \times$$

$$\sum_{i, f} \rho_i \langle \Phi_i | e^{-i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_{\vec{J}'}} | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} e^{i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_{\vec{J}}} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} | \Phi_i \rangle$$

Le terme dont on prend la moyenne s'écrit :

$$\sum_i \rho_i \langle \Phi_i | e^{-i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_{\vec{J}'}} e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} e^{i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_{\vec{J}}} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} | \Phi_i \rangle$$

En définissant l'opérateur densité ρ tel que :

$$\rho = \sum_i |\Phi_i\rangle \rho_i \langle \Phi_i| \quad (I, 109)$$

cette moyenne devient :

$$\text{Tr } \rho e^{-i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_{\vec{J}'}} e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} e^{i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_{\vec{J}}} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}}$$

Comme nous avons :

$$\vec{r}_{\vec{J}} = \vec{R} + \vec{n} + \vec{J} + \vec{u}_{\vec{J}}$$

où le vecteur $\vec{R}$ repère le centre des masses du cristal, l'expression de la section différentielle de diffusion s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{dE_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\omega_{\vec{k}'}}{8\pi \hbar c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\mu'} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \sum_{\vec{n}_f \vec{n}_{f'}} \frac{Z_f^2 Z_{f'}^2}{M_f M_{f'}} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{n}-\vec{n}_f+\vec{n}_{f'})} \times$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t} \text{Tr} \left[\rho e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(0)} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(t)} \right] \quad (\text{I}, 110)$$

avec :

$$e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(0)} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} = e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(t)} \quad (\text{I}, 111)$$

$$e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(0) e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} = \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(t)$$

Pour démontrer cette proposition, nous remarquons que :

$$e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(0)} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{i^s}{s!} e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} [(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}]^s e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} =$$

$$= \sum_{s!} \frac{i^s}{s!} \left(e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} \right) \left(e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} \right) \times \dots$$

$$= \exp \left[i (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{n}}(t) \right]$$

L'expression (I,110) peut s'écrire :

$$\frac{d^2 \sigma}{dE_{\vec{k}} d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\omega_{\vec{k}'}}{8\pi \hbar c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\mu'} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \sum_{\substack{\vec{n}_{\vec{j}} \vec{n}'_{\vec{j}'} \\ \vec{M}_{\vec{j}} \vec{M}_{\vec{j}'}}} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}} \times \\ \times \exp [i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{n}-\vec{n}'+\vec{j}-\vec{j}')] S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', \omega) \quad (I, 112)$$

avec :

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \text{Tr} \left[\rho e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0)} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)} \right] \quad (I, 113)$$

et : $\omega = \omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'}$

Ainsi, nous voyons que la section différentielle de diffusion est proportionnelle à la fonction $S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', \omega)$ que nous appellerons fonction de diffusion. Cette fonction de diffusion est la transformée de Fourier de la fonction, caractéristique du cristal, $\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t)$:

$$\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t) = \text{Tr} \left[\rho e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0)} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)} \right] \quad (I, 114)$$

Nous supposons le cristal en équilibre thermodynamique à la température T . L'opérateur densité est alors l'opérateur canonique

$$\rho = \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr} e^{-\beta H_0}} \quad \beta = \frac{1}{K_B T} \quad (I, 115)$$

K_B étant la constante de Boltzmann. Pour résoudre le problème de diffusion que nous nous sommes posé, il suffit donc de calculer la fonction de corrélation :

$$\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t) = \left\langle e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0)} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)} \right\rangle \quad (\text{I}, 116)$$

où la mise entre crochets d'une expression indique que l'on prend la moyenne thermodynamique de cette expression .

D'après la forme (I,81) ou (I,84) de l'opérateur $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)$, nous voyons que le commutateur

$$\left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0), (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right]$$

est un nombre. Au cours du calcul de (I,116) nous pouvons utiliser l'identité :

$$e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2} [A, B]} \quad (\text{I}, 117)$$

lorsque les opérateurs A et B commutent avec leur commutateur. Nous obtenons :

$$e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0)} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)} = e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t))} \times$$

$$\times \exp\left(\frac{1}{2} \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0), (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right]\right) \quad (\text{I}, 118)$$

Nous devons donc calculer la moyenne statistique :

$$\left\langle \exp \left[-i (\vec{K} - \vec{K}') \cdot \left(\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right) \right] \right\rangle \quad (I, 119)$$

En utilisant l'expression (I, 81) de $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)$ nous trouvons que la quantité $(\vec{K} - \vec{K}') \left(\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right)$ se met sous la forme :

$$\sum_{\vec{k}_s} \left[\lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}, s) a_{\vec{k}_s} + \lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{*\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}, s) a_{\vec{k}_s}^* \right] \quad (I, 120)$$

Ainsi la moyenne (I, 119) s'écrit :

$$\left\langle \prod_{\vec{k}_s} \exp \left(-i \left[\lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}, s) a_{\vec{k}_s} + \lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{*\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}, s) a_{\vec{k}_s}^* \right] \right) \right\rangle \quad (I, 121)$$

où le symbole $\prod_{\vec{k}_s}$ indique un produit d'exponentielles, l'argument de chacune étant spécifié par le mode $(\vec{k}, s)$. D'après l'expression (I, 76) de H_0 , nous voyons que l'opérateur densité ρ s'écrit :

$$\rho = \prod_{\vec{k}_s} \rho_{\vec{k}_s}$$

Comme les modes normaux $(\vec{k}, s)$ sont orthogonaux la moyenne (I, 122) est égale à :

$$\prod_{\vec{k}_s} \text{Tr} \rho_{\vec{k}_s} \exp \left(-i \left[\lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}, s) a_{\vec{k}_s} + \lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{*\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}, s) a_{\vec{k}_s}^* \right] \right) \quad (I, 122)$$

$$\rho_{\vec{k}s} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega(\vec{k},s) a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}}}{\text{Tr} e^{-\beta \hbar \omega(\vec{k},s) a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}}} \quad (\text{I},123)$$

Il suffit de calculer l'expression du type :

$$\frac{\text{Tr} \left(e^{-\beta \hbar \omega a^* a} e^{-i(\lambda a + \lambda^* a^*)} \right)}{\text{Tr} e^{-\beta \hbar \omega a^* a}} \quad (\text{I},124)$$

Soient n la valeur propre de l'opérateur $a^+ a$, $|n\rangle$ son vecteur propre ; en appliquant la relation (I,117) à l'expression (I,124) nous trouvons :

$$\frac{\text{Tr} e^{-\beta \hbar \omega a^+ a} e^{-i(\lambda a + \lambda^* a^*)}}{\text{Tr} e^{-\beta \hbar \omega a^+ a}} = \frac{\sum_n e^{-\beta \hbar \omega n} \langle n | e^{-i\lambda a} e^{-i\lambda^* a^*} | n \rangle e^{\frac{\lambda \lambda^*}{2}}}{\sum_n e^{-\beta \hbar \omega n}}$$

En développant les exponentielles et en tenant compte des relations (I,73) on obtient :

$$e^{-i\lambda^* a^*} |n\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \sqrt{\frac{(n+m)!}{n!}} \frac{(-i\lambda^*)^m}{m!} |n+m\rangle$$

$$\langle n | e^{-i\lambda a} = \sum_{m=0}^{\infty} \sqrt{\frac{(n+m)!}{n!}} \frac{(-i\lambda)^m}{m!} \langle n+m |$$

Par suite des relations d'orthogonalité des vecteurs propres

$|n\rangle$ nous avons :

$$\langle n | e^{-i\lambda a} e^{-i\lambda^* a^*} | n \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(n+m)!}{n! (m!)^2} (-\lambda\lambda^*)^m$$

d'où :

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} \langle n | e^{-i\lambda a} e^{-i\lambda^* a^*} | n \rangle &= \sum_{n,m=0}^{\infty} \frac{(n+m)!}{n! m!} \frac{(-\lambda\lambda^*)^m}{m!} e^{-\beta\hbar\omega n} \\ &= (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} e^{-\frac{\lambda\lambda^*}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}} \end{aligned}$$

Comme $\text{Tr} e^{-\beta\hbar\omega a^* a} = (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1}$, nous obtenons

finalement :

$$\frac{\text{Tr} e^{-\beta\hbar\omega a^* a} e^{-i(\lambda a + \lambda^* a^*)}}{\text{Tr} e^{-\beta\hbar\omega a^* a}} = \exp \left[-\lambda\lambda^* \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (\text{I}, 125)$$

En appliquant ce résultat au calcul de l'expression (I,121)

ou (I,122) nous trouvons :

$$\begin{aligned} \left\langle \prod_{\vec{k},s} e^{-i(\lambda_{\vec{k},s} \vec{a}_{\vec{k},s} + \lambda_{\vec{k},s}^* \vec{a}_{\vec{k},s}^*)} \right\rangle &= \exp \left[- \sum_{\vec{k},s} |\lambda_{\vec{k},s}|^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega(\vec{k},s)}} - \frac{1}{2} \right) \right] \\ &\quad (\text{I}, 126) \end{aligned}$$

Si maintenant nous calculons la moyenne de la quantité :

$$\left\{ \sum_{\vec{k}_s} \left[\lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k},s) a_{\vec{k}_s} + \lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{*\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k},s) a_{\vec{k}_s}^* \right] \right\}^2$$

nous obtenons l'expression :

$$2 \sum_{\vec{k}_s} |\lambda_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k},s)|^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega(\vec{k}_s)}} - \frac{1}{2} \right) = \left\langle \left[(\vec{k} - \vec{k}') (\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)) \right]^2 \right\rangle \quad (I, 127)$$

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons établir la relation :

$$\left\langle e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t))} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2} \left\langle \left[(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)) \right]^2 \right\rangle} \quad (I, 128)$$

En revenant à l'expression (I,116), nous calculons maintenant la fonction de corrélation $\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k} - \vec{k}', t)$ en utilisant les

relations (I,118) et (I,128) ; nous obtenons :

$$\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k} - \vec{k}', t) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left\langle \left[(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) - \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)) \right]^2 \right\rangle - \left[(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0), (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right] \right\} \quad (I, 129)$$

Comme le commutateur qui apparaît dans la formule (I,129) est un nombre, nous pouvons l'inclure dans la moyenne. Après réduction des calculs nous trouvons :

$$\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k} - \vec{k}', t) = \exp \left[- \left(W_{\vec{j}}(\vec{k} - \vec{k}') + W_{\vec{j}'}(\vec{k} - \vec{k}') \right) \right] \exp \left[F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k} - \vec{k}', t) \right] \quad (I, 130)$$

avec :

$$2 W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}') = \left\langle \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right]^2 \right\rangle$$

$$2 W_{\vec{j}'}(\vec{k}-\vec{k}') = \left\langle \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) \right]^2 \right\rangle$$

$$F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t) = \left\langle \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}'}^{\vec{n}'}(0) \right] \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) \right] \right\rangle \quad (\text{I}, 131)$$

Il est facile de voir que $W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}')$ ne dépend pas du temps ; nous avons, en effet :

$$\begin{aligned} 2 W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}') &= [\text{Tr} e^{-\beta H_0}]^{-1} \text{Tr} e^{-\beta H_0} \left(e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(0) e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} \right) \left(e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(0) e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} \right) \\ &= [\text{Tr} e^{-\beta H_0}]^{-1} \text{Tr} e^{-\beta H_0} \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(0) \right]^2 = \left\langle \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(0) \right]^2 \right\rangle \quad (\text{I}, 132) \end{aligned}$$

Nous avons utilisé la propriété d'invariance de la trace dans les permutations circulaires des opérateurs.

En remplaçant $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)$ par son développement (I, 81), nous établissons pour $W_{\vec{j}}$:

$$2 W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}') = \frac{1}{N_g M_{\vec{j}}} \sum_{\vec{k}, s} \frac{\hbar}{2 \omega(\vec{k}, s)} \left| (\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \right|^2 \coth \frac{\beta \hbar \omega(\vec{k}, s)}{2} \quad (\text{I}, 133)$$

Le terme $e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})}$ apparaissant dans l'expression (I,120) de $\sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \vec{n}_{\vec{j}} \vec{n}_{\vec{j}'} (\vec{k} - \vec{k}', t)$ est le facteur de Debye-Waller, bien connu en diffusion des rayons X et des neutrons.

D'après (I,121), $F_{\vec{j}, \vec{j}'}^{\vec{n}, \vec{n}'} (\vec{k} - \vec{k}', t)$ est la fonction de corrélation dans le temps et dans l'espace des vecteurs déplacements des ions $\vec{j}$ et $\vec{j}'$, respectivement dans les mailles $\vec{n}$ et $\vec{n}'$. En remplaçant le vecteur $\vec{u}_{\vec{j}}$ par son développement (I,84) nous avons :

$$F_{\vec{j}, \vec{j}'}^{\vec{n}, \vec{n}'} (\vec{k} - \vec{k}', t) = \frac{\hbar}{2 N g \sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}}} \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}, s \\ \varepsilon' \vec{k}', s'}} [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s)] [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(\varepsilon' \vec{k}', s')] \times \\ \frac{\langle a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon} \rangle}{\sqrt{\omega(\vec{k}, s) \omega(\vec{k}', s')}} e^{-i(\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{n} + \varepsilon' \vec{k}' \cdot \vec{n}')} e^{i\varepsilon \omega(\vec{k}, s)t}$$

Comme on peut établir que :

$$\langle a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon} \rangle = \langle a_{\vec{k}, s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon} \rangle \delta_{\varepsilon', -\varepsilon} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{s, s'} \quad (\text{I, 134})$$

nous constatons que :

$$F_{\vec{j}, \vec{j}'}^{\vec{n}, \vec{n}'} (\vec{k} - \vec{k}', t) = \frac{\hbar}{2 N g \sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}}} \sum_{\varepsilon \vec{k}, s} \frac{1}{\omega(\vec{k}, s)} [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\varepsilon \vec{k}, s)] [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(\varepsilon \vec{k}, s)] \times$$

$$\langle a_{\vec{k}, s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon} \rangle e^{-i\varepsilon \vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} e^{i\varepsilon \omega(\vec{k}, s)t} \quad (\text{I, 135})$$

avec :

$$\langle a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \rangle = \frac{-\varepsilon}{e^{-\varepsilon \beta \hbar \omega(\vec{k}s)} - 1} = \begin{cases} n[\omega(\vec{k},s)] & , \varepsilon = -1 \\ n[\omega(\vec{k},s)] + 1 & , \varepsilon = +1 \end{cases} \quad (I, 136)$$

où :

$$n[\omega(\vec{k},s)] = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}s)} - 1} \quad (I, 137)$$

Nous déduisons de ces résultats l'expression de la fonction de diffusion $S_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$:

$$S_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \gamma_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', t) dt = e^{-(W_{\vec{J}} + W_{\vec{J}'})} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[F_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', t) - i\omega t \right] dt \quad (I, 138)$$

Etant donnée la forme de $F_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', t)$, l'intégrale de (I, 138)

est impossible à effectuer. Il ne nous reste qu'à développer

$\exp \left[F_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', t) \right]$ en série. Il vient ainsi :

$$S_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', \omega) = e^{-(W_{\vec{J}} + W_{\vec{J}'})} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} \left[F_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', t) \right]^p dt \quad (I, 139)$$

Soit $G_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ la transformée de Fourier de

$F_{\vec{n} \vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', t)$:

$$G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}',\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}',t) dt \quad (\text{I}, 140)$$

$$F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}',t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}',\omega) d\omega$$

Afin de simplifier les notations au cours des calculs, nous appellerons ces fonctions $G(\omega)$ et $F(t)$. Nous avons à effectuer, d'une façon générale, l'intégrale :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} F(t)^p dt = \frac{1}{(2\pi)^p} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \int \dots \int G(\omega_1) G(\omega_2) \dots G(\omega_p) e^{i(\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p)t} d\omega_1 d\omega_2 \dots d\omega_p$$

L'intégration sur le temps donne :

$$2\pi \delta(\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p - \omega)$$

où $\delta(\omega)$ est la distribution de Dirac. Nous obtenons donc :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(t)^p dt = \frac{1}{(2\pi)^{p-1}} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \dots \int d\omega_{p-1} G(\omega_1) G(\omega_2) \dots G(\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_{p-1} - \omega) \quad (\text{I}, 141)$$

L'intégrale d'ordre $p - 1$ apparaissant dans (I,141) n'est autre que le produit de convolution de p fonctions, chacune égale à $G(\omega)$; nous pouvons écrire symboliquement :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} F(t)^{\uparrow} dt = \frac{1}{(2\pi)^{\uparrow-1}} [G(\omega) \otimes]^{\uparrow} \quad (\text{I}, 142)$$

Nous en déduisons pour $S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega)$ l'expression :

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = 2\pi e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} \sum_{\uparrow=0}^{\infty} \frac{1}{\uparrow!} \left[\frac{G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega)}{2\pi} \otimes \right]^{\uparrow}$$

Soit :

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = 2\pi e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} \exp \left[\frac{1}{2\pi} G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) \otimes \right] \quad (\text{I}, 143)$$

La fonction de diffusion s'écrit également :

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = \sum_{\uparrow=0}^{\infty} S_{\vec{j}\vec{j}'}^{(\uparrow)\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega)$$

avec :

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{(0)\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = 2\pi e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} \delta(\omega) \quad (\text{I}, 144)$$

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{(1)\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) \quad (\text{I}, 145)$$

$$S_{\vec{j}\vec{j}'}^{(2)\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = \frac{1}{2\pi} e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} \int G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega_1) G_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K}-\vec{K}', \omega - \omega_1) d\omega_1 \quad (\text{I}, 146)$$

Un calcul d'ordre de grandeur montre que la contribution à la diffusion de la fonction $S_{\vec{n}\vec{n}'}^{(p)}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ est d'autant moins importante que le nombre p est plus grand. Cette conclusion ne fait que corroborer l'application du calcul de perturbation à la théorie de la diffusion. Nous pouvons évaner que la fonction $S_{\vec{n}\vec{n}'}^{(p)}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ décrit un processus de diffusion à p phonons. Après avoir interprété rapidement le phénomène correspondant à $S_{\vec{n}\vec{n}'}^{(0)}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ nous verrons que c'est précisément la fonction $S_{\vec{n}\vec{n}'}^{(1)}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ ou $G_{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{K} - \vec{K}', \omega)$ qui décrit les effets Brillouin et Raman du premier ordre.

Par analogie avec la fonction de diffusion, la section différentielle de diffusion se développe en série :

$$\frac{d^2\sigma^{(p)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\omega_{\vec{k}'}}{8\pi \hbar c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\mu'} \left(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \right)^2 \sum_{\vec{n}\vec{n}'\vec{j}\vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}} e^{i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot (\vec{n}-\vec{n}'+\vec{j}-\vec{j}')} S_{\vec{n}\vec{n}'}^{(p)}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) \quad (I, 147)$$

Pour $p = 0$ nous avons d'après (I,144) :

$$\frac{d^2 \sigma^{(v)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\omega_{\vec{k}'}}{4\hbar c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\mu'} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{j} \\ \vec{n}', \vec{j}'}} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}} e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{n} - \vec{n}' + \vec{j} - \vec{j}')} \delta(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'}) \quad (\text{I}, 148)$$

La sommation :

$$\sum_{\vec{n}, \vec{n}'} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} N^2$$

est nulle sauf si $\vec{k} = \vec{k}'$, et dans ce cas elle est égale à N^2 , N étant le nombre de mailles du cristal. L'expression (I,148) s'écrit alors :

$$\frac{d^2 \sigma^{(v)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N^2}{4\hbar c^4} \sum_{\mu'} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2 \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})$$

ou encore :

$$\frac{d^2 \sigma^{(v)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N^2}{4\hbar c^4} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'}) \quad (\text{I}, 149)$$

Ce terme correspond à de la lumière transmise : les photons n'ont subi aucune changement de fréquence, de vecteur de propagation et de vecteur de polarisation. Ils n'ont subi aucune interaction avec les phonons du cristal. Ce processus ne doit pas être confondu avec la diffusion Rayleigh qui se produit dans toutes les directions. En effet,

la diffusion Rayleigh résulte de l'interaction d'un photon incident avec deux phonons, au moins, de même fréquence; un phonon est créé, l'autre est détruit si bien que la fréquence du photon diffusé reste inchangée; par contre la direction de sa propagation et sa polarisation ont pu être modifiées.

Nous allons interpréter maintenant le processus correspondant à $p = 1$. D'après l'expression (I,145) nous devons calculer la fonction $G \frac{\vec{n}}{\vec{j}} \frac{\vec{n}'}{\vec{j}'} (\vec{K} - \vec{K}', \omega)$. En utilisant le développement (I,135) de

$F \frac{\vec{n}}{\vec{j}} \frac{\vec{n}'}{\vec{j}'} (\vec{K} - \vec{K}', t)$ nous trouvons :

$$G \frac{\vec{n}}{\vec{j}} \frac{\vec{n}'}{\vec{j}'} (\vec{K} - \vec{K}', \omega) = \frac{\pi \hbar}{Ng \sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}}} \sum_{\varepsilon \vec{k}, s} [(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s)] [(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(-\varepsilon \vec{k}, s)] \frac{\langle a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \rangle}{\omega(\vec{k}, s)} \times \\ \exp[-i \varepsilon \vec{k} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')] \delta[\omega - \varepsilon \omega(\vec{k}, s)] \quad (\text{I,150})$$

Nous en déduisons :

$$\frac{d^2 \sigma^{(1)}}{dE_{\vec{K}} d\Omega_{\vec{K}'}} = \frac{\omega_{\vec{K}'}}{8 Ng c^4 \omega_{\vec{K}}} \sum_{\mu'} (\vec{e}_{\vec{K}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{K}'\mu'})^2 \sum_{\varepsilon \vec{k}, s} \sum_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \\ \vec{j} \vec{j}'}} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} e^{i(\vec{K} - \vec{K}') \cdot (\vec{j} - \vec{j}')} \times \\ \exp[-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})] \exp[i(\vec{K} - \vec{K}' - \varepsilon \vec{k}) \cdot (\vec{n} - \vec{n}')] [(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s)] [(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(-\varepsilon \vec{k}, s)] \times \\ \frac{\langle a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \rangle}{\omega(\vec{k}, s)} \delta[\omega_{\vec{K}} - \omega_{\vec{K}'} - \varepsilon \omega(\vec{k}, s)] \quad (\text{I,151})$$

Pour achever les calculs il est commode de mettre la sommation

$$\sum_{\vec{n} \vec{n}'} \exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}' - \varepsilon \vec{k}) \cdot (\vec{n} - \vec{n}') \right]$$

sous une forme analytique. En appelant $\vec{\chi}$ le vecteur $\vec{k} - \vec{k}' - \varepsilon \vec{k}$, nous avons à effectuer :

$$\sum_{\vec{n} \vec{n}'} e^{i\vec{\chi} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} = \left| \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{\chi} \cdot \vec{n}} \right|^2 = \prod_{i=1}^3 \left| \sum_{n_i=0}^{N_i-1} e^{i\chi_i a_i n_i} \right|^2 \quad (I, 152)$$

χ_i étant les composantes de $\vec{\chi}$, n_i a_i les composantes de $\vec{n}$.
Les a_i sont les paramètres de la maille cristalline. Nous obtenons immédiatement :

$$\sum_{\vec{n} \vec{n}'} e^{i\vec{\chi} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 \frac{\chi_i a_i N_i}{2}}{\sin^2 \frac{\chi_i a_i}{2}} = \prod_{i=1}^3 \frac{\sin^2 N_i x_i}{\sin^2 x_i} \quad (I, 153)$$

avec $x_i = \frac{\chi_i a_i}{2}$. Etant donnée, maintenant, une fonction $f(x)$ considérons l'intégrale :

$$\int_{-\frac{\eta}{2}}^{\frac{\eta}{2}} \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} f(x) dx \quad (I, 154)$$

où le nombre N tend vers l'infini (les dimensions du cristal sont beaucoup plus grandes que les paramètres de la maille). En posant $y = Nx$, l'intégrale (I,154) s'écrit :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \int_{-\frac{N\pi}{2}}^{\frac{N\pi}{2}} \frac{\sin^2 y}{\sin^2 \frac{y}{N}} f\left(\frac{y}{N}\right) dy = N f(0) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = \pi N f(0)$$

Nous pouvons donc formuler que :

$$\int_{-\frac{n}{2}}^{\frac{n}{2}} \frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} f(x) dx \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \pi N f(0) \equiv \pi N \int_{-\frac{n}{2}}^{\frac{n}{2}} f(x) \delta(x) dx$$

Il en résulte que :

$$\frac{\sin^2 Nx}{\sin^2 x} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \pi N \delta(x)$$

En revenant à l'expression (I,153) nous pouvons établir la relation :

$$\sum_{\vec{n}, \vec{n}'} e^{i \vec{\chi} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} = \prod_{i=1}^3 N_i \delta\left(\frac{\chi_i a_i}{2}\right) = 8 \pi^3 \prod_{i=1}^3 \frac{N_i}{a_i} \delta(\chi_i)$$

Soit , avec $N = N_1 N_2 N_3$ et $v_0 = a_1 a_2 a_3 = V_c / N$:

$$\sum_{\vec{n} \vec{n}'} e^{i \vec{\chi} \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} = N^2 \frac{(2\pi)^3}{V_c} \delta(\vec{\chi})$$

d'où :

$$\sum_{\vec{n} \vec{n}'} e^{i(\vec{K} - \vec{K}' - \varepsilon \vec{k}) \cdot (\vec{n} - \vec{n}')} = N^2 \frac{(2\pi)^3}{V_c} \delta(\vec{K} - \vec{K}' - \varepsilon \vec{k}) \quad (I, 155)$$

Les vecteurs $\vec{b}$ du réseau réciproque étant définis par

$$\vec{b} \cdot \vec{n} = 2\pi$$

nous voyons que la relation (I,155) reste valable si nous ajoutons au vecteur $\vec{K} - \vec{K}' - \varepsilon \vec{k}$ un vecteur du réseau réciproque. Nous pouvons donc conclure que la sommation (I,155) est nulle sauf si :

$$\vec{K} - \vec{K}' - \varepsilon \vec{k} = m \vec{b} \quad (I, 156)$$

où m est un nombre entier positif ou négatif ou nul. Dans le cas d'un rayonnement incident lumineux visible, les modules des vecteurs $\vec{K}$, $\vec{K}'$ et $\vec{k}$ sont de l'ordre de 10^5 cm^{-1} ; le module de $\vec{b}$ étant de l'ordre de 10^8 cm^{-1} , la condition (I,156) n'est satisfaite que pour $m = 0$:

$$\vec{K} - \vec{K}' - \varepsilon \vec{k} = 0$$

En introduisant les résultats obtenus dans l'expression (I,151) de la section différentielle de diffusion, nous obtenons :

$$\frac{d^2 \sigma^{(1)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{(2\pi)^3 N \omega_{\vec{k}'}}{8 V_c g c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\mu'} (\vec{e}_{\vec{k}, \mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}', \mu'})^2 \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \sum_{\varepsilon \vec{k}, s} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} \exp[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{j} - \vec{j}')] \times$$

$$\exp[-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})] [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s)] [(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(-\varepsilon \vec{k}, s)] \frac{\langle a_{\vec{k}, s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}, s}^{\varepsilon} \rangle}{\omega(\vec{k}, s)} \delta(\vec{k} - \vec{k}' - \varepsilon \vec{k}) \delta[\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \varepsilon \omega(\vec{k}, s)]$$

(I, 157)

Ce processus de diffusion est caractérisé par les deux conditions :

$$\vec{k} - \vec{k}' - \varepsilon \vec{k} = 0 \quad (\text{I}, 158)$$

$$\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \omega(\vec{k}, s) = 0 \quad (\text{I}, 159)$$

La condition (I, 158) exprime la conservation de l'impulsion dans le phénomène, alors que la condition (I, 159) exprime la conservation de l'énergie. Nous voyons d'après ces relations que la diffusion de la lumière est un problème de collision entre particules ou quasi-particules. En l'occurrence, les effets Brillouin et Raman résultent de collisions inélastiques entre des photons et les phonons d'un cristal. Les équations (I, 158) et (I, 159) décrivent ces deux effets, mais le phonon mis en jeu dans l'effet Brillouin est un phonon acoustique, tandis que celui qui intervient dans l'effet Raman est un phonon optique.

Nous devons remarquer que suivant le signe de ε dans (I, 159) il apparaîtra dans le spectre de diffusion deux raies, telles que :

$$\omega_{\vec{k}'} = \omega_{\vec{k}} - \omega(\vec{k}, s) \quad \text{si } \varepsilon = +1 \quad (I, 160)$$

$$\omega_{\vec{k}'} = \omega_{\vec{k}} + \omega(\vec{k}, s) \quad \text{si } \varepsilon = -1 \quad (I, 161)$$

Dans le premier cas il y a eu création d'un phonon $(\vec{k}, s)$; dans le second, un phonon $(\vec{k}, s)$ existant déjà dans le cristal a été détruit. Les raies (I,160) et (I,161) s'appellent respectivement raies Stokes et anti-Stokes.

Nous analysons maintenant successivement les processus de diffusion Brillouin et Raman.

EFFET BRILLOUIN.

Le phonon $(\vec{k}, s)$ se situe au début des branches acoustiques du cristal, dans la partie où la dispersion est négligeable. La pulsation $\omega(\vec{k}, s)$ est alors proportionnelle à la longueur k du vecteur $\vec{k}$:

$$\omega(\vec{k}, s) = v_s k$$

v_s étant la vitesse de propagation du phonon $(\vec{k}, s)$. L'application des conditions (I,158) et (I,159) conduit au résultat :

$$k = \sqrt{\frac{4 K^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}{1 - \frac{v_s^2}{c^2}} + \frac{4 \frac{v_s^2}{c^2} K^2 \sin^4 \frac{\theta}{2}}{\left(1 - \frac{v_s^2}{c^2}\right)^2} - \frac{2 \varepsilon \frac{v_s}{c} K \sin^2 \frac{\theta}{2}}{1 - \frac{v_s^2}{c^2}}} \quad (\text{I}, 162)$$

θ étant l'angle que font entre eux les vecteurs $\vec{K}$ et $\vec{K}'$. D'après la relation (I,162) nous voyons que la valeur de k pour la diffusion Stokes ($\varepsilon = +1$) est plus petite que pour la diffusion anti-Stokes ($\varepsilon = -1$). En principe donc, les raies Stokes et anti-Stokes ne sont pas symétriques par rapport à la raie excitatrice, la raie anti-Stokes en étant la plus éloignée. Mais en fait la quantité v_s/c étant négligeable devant l'unité, nous retrouvons la condition de diffusion de Brillouin :

$$k = 2 K \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{I}, 163)$$

$$\text{soit: } \omega(\vec{k}, s) = 2 \frac{v_s}{c} \omega_{\vec{K}} \sin \frac{\theta}{2}$$

Il en résulte :

$$K' \simeq K$$

Les sections différentielles de diffusion Stokes et anti-Stokes s'écrivent :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Stokes}}^{(1)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{N}{8 g c^4} \sum_{\mu, s, \vec{j}, \vec{j}'} \left(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \right)^2 \frac{\omega_{\vec{k}} - \omega(\vec{k}, s)}{\omega_{\vec{k}} \omega(\vec{k}, s)} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} \times$$

$$e^{i \vec{k} \cdot (\vec{j} - \vec{j}')} e^{-[W_{\vec{j}}(\vec{k}) + W_{\vec{j}'}(\vec{k})]} \left[\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s) \right] \left[\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}^*(\vec{k}, s) \right] \frac{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}, s)}}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}, s)} - 1} \delta \left[\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \omega(\vec{k}, s) \right] \quad (\text{I}, 164)$$

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Stokes}}^{(1)}}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{N}{8 g c^4} \sum_{\mu, s, \vec{j}, \vec{j}'} \left(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \right)^2 \frac{\omega_{\vec{k}} + \omega(\vec{k}, s)}{\omega_{\vec{k}} \omega(\vec{k}, s)} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} \times$$

$$e^{-i \vec{k} \cdot (\vec{j} - \vec{j}')} e^{-[W_{\vec{j}}(\vec{k}) + W_{\vec{j}'}(\vec{k})]} \left[\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}^*(\vec{k}, s) \right] \left[\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(\vec{k}, s) \right] \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}, s)} - 1} \delta \left[\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} + \omega(\vec{k}, s) \right] \quad (\text{I}, 165)$$

La comparaison de ces deux expressions montre que la raie Stokes est plus intense que la raie anti-Stokes, le rapport des sections différentielles étant de $\exp(\beta \hbar \omega(\vec{k}, s))$ environ. Nous ajouterons enfin que le spectre est composé généralement de 3 raies Stokes et de 3 raies anti-Stokes.

EFFET RAMAN.

Le phonon $(\vec{k}, s)$ se situant au début des branches optiques ne se propage pas. Généralement, en effet, la vitesse de groupe des phonons $\partial(\vec{k}, s) / \partial \vec{k}$ s'annule au début des branches. La fréquence angulaire $\omega(\vec{k}, s)$ est donc indépendante de $\vec{k}$, et les relations de conservation s'écrivent :

$$\vec{k} - \vec{k}' - \varepsilon \vec{k} = 0$$

$$\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \varepsilon \omega(0, s)$$

Nous en déduisons :

$$k = \sqrt{4K^2 \left(1 - \varepsilon \frac{\omega(0, s)}{\omega_{\vec{k}}}\right) \sin^2 \frac{\theta}{2} + \frac{\omega^2(0, s)}{c^2}} \quad (I, 166)$$

Comme en diffusion Brillouin, nous remarquons que la valeur de k relative à la raie Stokes est inférieure à celle qui correspond à la raie anti-Stokes. Mais, en fait, $\omega(0, s) / c$ étant négligeable devant K nous retrouvons la relation de Brillouin :

$$k = 2K \sin \frac{\theta}{2}$$

$$k' \simeq k$$

Cependant, contrairement à la diffusion Brillouin, la diffusion Raman peut se produire lorsque θ s'annule, c'est-à-dire lorsque les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ sont collinéaires et de même sens ; nous voyons en effet, d'après (I,166) que nous obtenons pour $\theta = 0$:

$$k = \frac{\omega(0,s)}{c} \quad (I,167)$$

Mais ce rayonnement Raman, se superposant au rayonnement transmis, reste certainement indécélable.

Les sections de diffusion Raman ont des expressions identiques à celles des sections de diffusion Brillouin (I,164) et (I,165).

PUISSANCE ET INTENSITE DIFFUSEES DANS UNE DIRECTION DONNEE.

Les spectroscopistes mesurent des puissances ou des intensités diffusées plutôt que des sections de diffusion. Nous nous proposons d'établir les expressions de la puissance et de l'intensité diffusées.

Par définition, la puissance diffusée dans une direction donnée est égale au produit du nombre de photons diffusés par unité de temps par l'énergie $\hbar \omega_{\vec{k}}$, de ces photons. L'intensité diffusée est la puissance par unité de surface du faisceau diffusé.

Le nombre de photons diffusés est égal au produit du flux de photons incidents par la section efficace de diffusion par unité d'angle solide, soit :

$$\frac{dn_{\vec{k},\mu}}{dt} = \frac{n_{\vec{k},\mu} c}{V} \frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_{\vec{k}'}} \quad (\text{I, 168})$$

$$\frac{d\sigma^{(1)}}{d\Omega_{\vec{k}'}} = \int \frac{d^2\sigma^{(1)}}{dE_{\vec{k}'}, d\Omega_{\vec{k}'}} dE_{\vec{k}'} \quad (\text{I, 169})$$

Par exemple la section de diffusion Raman Stokes par unité d'angle solide est donnée par l'expression :

$$\frac{d\sigma_{\text{stokes}}^{(1)}}{d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N\hbar\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}{2g c^6 \omega(0,s)} \frac{e^{\beta\hbar\omega(0,s)}}{e^{\beta\hbar\omega(0,s)} - 1} \left| \sum_{\vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{j}} e^{-W_{\vec{j}}} \right|^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{I, 170})$$

Nous avons supposé que les photons ont même polarisation et que le phonon est polarisé longitudinalement.

La puissance diffusée $P(\omega_{\vec{k}'})$ a donc pour expression :

$$P(\omega_{\vec{k}'}) = \frac{n_{\vec{k},\mu} N\hbar^2 \omega_{\vec{k}}^2 \omega_{\vec{k}'}^2}{2V g c^5 \omega(0,s)} \frac{e^{\beta\hbar\omega(0,s)}}{e^{\beta\hbar\omega(0,s)} - 1} \left| \sum_{\vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{j}} e^{-W_{\vec{j}}} \right|^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{I, 171})$$

La puissance diffusée dans l'élément d'angle solide $d\Omega_{\vec{k}'}$ est évidemment

$$d\mathcal{P}(\omega_{\vec{k}'}) = P(\omega_{\vec{k}'}) d\Omega_{\vec{k}'}$$

Si l'observateur se trouve à une distance R du cristal diffusant nous avons :

$$d\Omega_{\vec{k}'} = \frac{dS}{R^2}$$

où dS est la section droite du faisceau diffusé à la distance R .

Nous en déduisons l'intensité diffusée $J(\omega_{\vec{k}'})$:

$$J(\omega_{\vec{k}'}) = \frac{dJ(\omega_{\vec{k}'})}{dS} = \frac{P(\omega_{\vec{k}'})}{R^2}$$

DIFFUSION D'ORDRES SUPERIEURS ; FOND CONTINU.

Au spectre de raies décrit par la fonction de diffusion

$\overset{(1)}{S_{\vec{n}\vec{n}'}^{\vec{j}\vec{j}'}}(\vec{k} - \vec{k}', \omega)$ (processus à 1 phonon) se superpose un spectre

continu décrit par l'ensemble des fonctions $\overset{(p)}{S_{\vec{n}\vec{n}'}^{\vec{j}\vec{j}'}}(\vec{k} - \vec{k}', \omega)$

avec $p \geq 2$ (processus à p phonons). En posant :

$$B_{\vec{j}\vec{j}'}(\varepsilon_i, \vec{k}_i, s_i) = \left[(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon_i, \vec{k}_i, s_i) \right] \left[(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(-\varepsilon_i, \vec{k}_i, s_i) \right] \frac{\langle a_{\vec{k}_i s_i}^{-\varepsilon_i} a_{\vec{k}_i s_i}^{\varepsilon_i} \rangle}{\omega(\vec{k}_i s_i)} \quad (I, 172)$$

et en utilisant les relations (I,135), (I,139) et (I,143) nous trouvons :

$$S_{\vec{n}\vec{n}', \vec{f}\vec{f}'}^{(\mu)}(\vec{K}-\vec{K}', \omega) = \frac{2\pi}{\mu!} \left(\frac{\hbar}{2Ng\sqrt{M_{\vec{f}}M_{\vec{f}'}}} \right)^{\mu} e^{-(W_{\vec{f}} + W_{\vec{f}'})} \prod_{i=1}^{\mu} \sum_{\vec{\varepsilon}_i \vec{k}_i s_i} B_{\vec{f}\vec{f}'}(\vec{\varepsilon}_i \vec{k}_i s_i) \times$$

$$\exp \left[-i \sum_{i=1}^{\mu} \vec{\varepsilon}_i \vec{k}_i \cdot (\vec{n} - \vec{n}') \right] \delta \left[\omega - \varepsilon_1 \omega(\vec{k}_1 s_1) - \varepsilon_2 \omega(\vec{k}_2 s_2) - \dots - \varepsilon_{\mu} \omega(\vec{k}_{\mu} s_{\mu}) \right] \quad (\text{I}, 173)$$

Nous en déduisons l'expression de la section différentielle de diffusion :

$$\frac{d^2\sigma^{(\mu)}}{dE_{\vec{K}'} d\Omega_{\vec{K}'}} = \frac{2\pi^3 N^2 \omega_{\vec{K}'}}{V_c \hbar c^4 \omega_{\vec{K}}} \frac{1}{\mu!} \left(\frac{\hbar}{2Ng} \right)^{\mu} \sum_{\mu'} \left(\vec{e}_{\vec{K}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{K}'\mu'} \right)^2 \sum_{\vec{f}\vec{f}'} \frac{Z_{\vec{f}}^2 Z_{\vec{f}'}^2}{(M_{\vec{f}} M_{\vec{f}'})^{\mu+2}} \times$$

$$\exp \left[i(\vec{K} - \vec{K}') \cdot (\vec{f} - \vec{f}') \right] \exp \left[-(W_{\vec{f}} + W_{\vec{f}'}) \right] \prod_{i=1}^{\mu} \sum_{\vec{\varepsilon}_i \vec{k}_i s_i} B_{\vec{f}\vec{f}'}(\vec{\varepsilon}_i \vec{k}_i s_i) \times$$

$$\delta \left(\vec{K} - \vec{K}' - \sum_{i=1}^{\mu} \vec{\varepsilon}_i \vec{k}_i \right) \delta \left(\omega_{\vec{K}} - \omega_{\vec{K}'} - \sum_{i=1}^{\mu} \varepsilon_i \omega(\vec{k}_i s_i) \right) \quad (\text{I}, 174)$$

En utilisant le résultat :

$$\sum_{\vec{k}} f(\vec{k}) = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \int f(\vec{k}) d^3 \vec{k}$$

Nous obtenons :

$$\frac{d^2 \sigma(\nu)}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N \omega_{\vec{k}}}{8 g c^4 \omega_{\vec{k}}} \frac{1}{p!} \left(\frac{\frac{1}{\hbar} V_c}{16 n^3 N g} \right)^{p-1} \sum_{\mu' \vec{j} \vec{j}'} \left(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \right)^2 \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{\frac{p+2}{2}}} e^{-(W_{\vec{j}} + W_{\vec{j}'})} \times$$

$$\sum_{\varepsilon_1 s_1 \dots \varepsilon_p s_p} \left(B_{\vec{j}\vec{j}'}(\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1) \dots B_{\vec{j}\vec{j}'}(\varepsilon_p \vec{k}_p s_p) \delta \left[\vec{k} - \vec{k}' - \sum_{i=1}^p \varepsilon_i \vec{k}_i \right] \delta \left[\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \sum_{i=1}^p \varepsilon_i \omega(\vec{k}_i s_i) \right] \prod_{l=1}^{q \leq p} d^3 \vec{k}_l \right) \quad (\text{I, 175})$$

Les conditions de conservation :

$$\vec{k} - \vec{k}' - \sum_{i=1}^p \varepsilon_i \vec{k}_i = 0, \quad \vec{b} \quad \left(\vec{b} \text{ vecteur du réseau réciproque} \right) \quad (\text{I, 176})$$

$$\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \sum_{i=1}^p \varepsilon_i \omega(\vec{k}_i s_i) = 0$$

prouvent bien que le terme étudié correspond à une diffusion de la lumière par p phonons. Comme le domaine d'intégration sur les $\vec{k}_i$ s'étend à toute la zone de Brillouin, nous voyons que le spectre de diffusion est un spectre continu où apparaissent toutes les valeurs possibles de $\omega_{\vec{k}}$, compatibles avec les conditions (I, 176). Les phonons intervenant dans le processus de diffusion sont, soit tous des phonons optiques (effet Raman) soit tous des phonons acoustiques (effet Brillouin) soit des phonons optiques en combinaison avec des phonons acoustiques. Le spectre, bien que continu, présente des raies à certaines fréquences. Dans l'expression (I, 175) de la section différentielle de diffusion, considérons $q = 1$. Dans ce cas, les vecteurs de propagation $\vec{k}_i$ sont tous identiques. En écrivant :

$$\sum_{i=1}^p \varepsilon_i \omega(\vec{k}_i, s_i) = \Omega_p(\vec{k}) \quad (I, 177)$$

et en supposant que $\Omega_p(\vec{k})$ ne dépend que du module k de $\vec{k}$, nous avons ;

$$\delta\left(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}_r} - \Omega_p(\vec{k})\right) = \sum_r \frac{\delta(k - k_r)}{\left| \frac{\partial \Omega_p(k)}{\partial k} \right|_{k=k_r}} \quad (I, 178)$$

où les k_r sont les racines de l'équation :

$$\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}_r} - \Omega_p(k) = 0$$

La courbe représentative de la fonction $\Omega_p(\vec{k})$ peut être considérée comme une branche de dispersion à p phonons; d'après (I,177) en effet, sa construction revient à une superposition de p branches de dispersion, les fonctions $\omega(\vec{k}, s_i)$ s'ajoutant algébriquement. Remarquons que si certaines branches se retrouvent plusieurs fois dans cette superposition, p est supérieur à $3g$, le nombre total de branches. Si la vitesse de groupe $\left| \frac{\partial \Omega_p(k)}{\partial k} \right|_{k=k_r}$ s'annule pour une ou plusieurs valeurs de k_r , nous voyons d'après (I,178) et (I,175) que l'intensité diffusée est particulièrement plus importante que le fond continu aux fréquences angulaires diffusées :

$$\omega_{\vec{K}'} = \omega_{\vec{K}} - \Omega_p(k_r)$$

Les raies du spectre continu ont été observées pour $p = 2$,
c'est-à-dire lorsque le processus de diffusion est à deux phonons(8).

C H A P I T R E I I

=====

ETUDE DE LA FORME DES RAIES DE DIFFUSION PAR LA METHODE DES CUMULANTS.

ETUDE DES LARGEURS DE RAIES RAMAN.

Les chapitres II et III sont consacrés à l'étude de la forme des raies de diffusion par un cristal. Nous établirons les expressions des glissements et des largeurs de ces raies en fonction des paramètres cristallins et de la température.

L'élargissement des raies spectrales est un processus irréversible et son étude peut être placée dans le cadre général de la théorie de l'information (1) (2).

Ce problème peut être analysé soit du point de vue de la thermodynamique en étudiant la production d'entropie dans le processus, soit du point de vue de l'optique en étudiant la perte de cohérence introduite par l'interaction d'un faisceau lumineux cohérent avec le cristal; cette analyse permettrait ainsi d'établir une relation entre les notions de cohérence et d'entropie.

Nous étudions l'influence de l'anharmonicité des vibrations d'un cristal sur la diffusion inélastique de photons par les phonons de ce cristal. Dans l'approximation harmonique, les raies diffusées sont infiniment fines comme le montrent les formules (I,164) et (I,165). En effet, dans ce cas, d'après l'expression (I,76) de l'hamiltonien de vibration il n'existe entre phonons aucune interaction qui pourrait limiter leur durée de vie. L'anharmonicité comprend tous les termes de l'énergie potentielle de vibration qui ne peuvent être diagonalisés dans la base qui diagonalise l'hamiltonien harmonique (I,76). Ces termes décrivent donc des interactions entre phonons.

Ces interactions qui sont des collisions entre phonons ont pour effet de limiter la durée de vie des phonons et sont directement responsables des élargissements et des glissements de raies spectrales. L'étude et la mesure de glissements et de largeurs de raies peuvent donc donner des indications importantes sur les propriétés cristallines élastiques ou thermiques qui dépendent de l'anharmonicité : dilatation thermique (3), conductibilité thermique (4) (5) (6), termes de chaleur spécifique à haute température proportionnels à la température (4). Des mesures de spectrographie pourraient se substituer à certaines mesures calorimétriques souvent très délicates. Une étude approfondie des largeurs de raies Brillouin et Raman permettrait d'isoler la contribution à la conductibilité thermique des phonons optiques (7).

Dans ce chapitre nous effectuons les calculs des sections efficaces de diffusion en utilisant une méthode basée sur la théorie des cumulants (8) que Kubo a appliqué à l'étude de la résonance magnétique. Dans ce chapitre nous détaillons surtout les résultats relatifs à la diffusion Raman; nous ne considérons ainsi que le terme cubique de l'anharmonicité (collisions de trois phonons) suffisant pour l'étude de la forme des raies Raman.

Le terme quartique, introduit dans le chapitre suivant, ne peut jouer de rôle particulier que dans le processus d'élargissement d'une raie Brillouin lorsque le phonon acoustique mis en jeu dans la diffusion est longitudinal.

Dans un premier paragraphe, commun aux deux chapitres consacrés à l'étude des raies de diffusion, nous établissons les expressions des termes anharmoniques cubiques et quartiques qui décrivent respectivement des collisions entre trois et quatre phonons.

I - L'anharmonicité des vibrations (3) (4) (5).

Le développement (I,88) de l'énergie potentielle de vibration du cristal a été limité au terme du deuxième ordre, c'est-à-dire au terme quadratique dans les déplacements $\vec{u}_{\vec{j}}$ des ions au voisinage de leur position d'équilibre $\vec{n} + \vec{j}$. Lorsque l'on se limite aux termes cubiques et quartiques l'énergie potentielle anharmonique V_a a pour expression :

$$\begin{aligned}
 V_a = & \frac{1}{6} \sum_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \\ \alpha \alpha' \alpha''}} B_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \\ \alpha \alpha' \alpha''}} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} u_{\vec{j}''\alpha''}^{\vec{n}''} + \\
 & + \frac{1}{24} \sum_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \vec{n}''' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \vec{j}''' \\ \alpha \alpha' \alpha'' \alpha'''}} C_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \vec{n}''' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \vec{j}''' \\ \alpha \alpha' \alpha'' \alpha'''}} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} u_{\vec{j}''\alpha''}^{\vec{n}''} u_{\vec{j}'''\alpha'''}^{\vec{n}'''} \quad (\text{II}, 1)
 \end{aligned}$$

Nous avons :

$$B_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \\ \alpha \alpha' \alpha''}} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} \partial u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} \partial u_{\vec{j}''\alpha''}^{\vec{n}''}} \right)_{u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} = u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} = u_{\vec{j}''\alpha''}^{\vec{n}''} = 0} \quad (\text{II}, 2)$$

$$C_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \vec{n}''' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \vec{j}''' \\ \alpha \alpha' \alpha'' \alpha'''}} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} \partial u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} \partial u_{\vec{j}''\alpha''}^{\vec{n}''} \partial u_{\vec{j}'''\alpha'''}^{\vec{n}'''}} \right)_{u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} = u_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'} = u_{\vec{j}''\alpha''}^{\vec{n}''} = u_{\vec{j}'''\alpha'''}^{\vec{n}'''} = 0} \quad (\text{II}, 3)$$

Comme l'énergie anharmonique V_a est invariante dans les translations du réseau, les tenseurs de troisième et de quatrième ordre $B_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}''}}$ et $C_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \vec{n}''' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \vec{j}'''}}$ satisfont aux conditions :

$$\sum_{\substack{\vec{n}'' \vec{j}''}} B_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}''}} = 0 \quad \sum_{\substack{\vec{n}''' \vec{j}'''}} C_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \vec{n}''' \\ \vec{j} \vec{j}' \vec{j}'' \vec{j}'''}} = 0 \quad (\text{II}, 4)$$

Dans l'expression (II,1) de V_a nous devons remplacer les déplacements $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}$ par leur développement (I,84) que nous rappelons :

$$u_{\vec{j}}^{\vec{n}} = \frac{1}{\sqrt{N_g M_j}} \sum_{\varepsilon \vec{k} s} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\vec{k}s)}} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}, s) e^{-i\varepsilon \vec{k} \cdot \vec{n}}$$

En appelant V_3 et V_4 les termes anharmoniques respectivement cubique et quartique nous obtenons :

$$V_3 = \frac{1}{6} \left(\frac{\hbar}{2Ng} \right)^{3/2} \sum_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \\ \vec{f} \vec{f}' \vec{f}'' \\ \alpha \alpha' \alpha''}} B \frac{1}{\sqrt{M_{\vec{f}} M_{\vec{f}'} M_{\vec{f}''}}} \sum_{\substack{\vec{k} \vec{k}' \vec{k}'' \\ \beta \beta' \beta'' \\ \varepsilon \varepsilon' \varepsilon''}} \frac{v_{\vec{f}\alpha}(\varepsilon \vec{k}_\beta) v_{\vec{f}'\alpha'}(\varepsilon' \vec{k}'_{\beta'}) v_{\vec{f}''\alpha''}(\varepsilon'' \vec{k}''_{\beta''})}{\sqrt{\omega(\vec{k}_\beta) \omega(\vec{k}'_{\beta'}) \omega(\vec{k}''_{\beta''})}}$$

$$a_{\vec{k}_\beta}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_{\beta'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_{\beta''}}^{\varepsilon''} \exp \left[i \left(\varepsilon \vec{k}_\beta \cdot \vec{n} + \varepsilon' \vec{k}'_{\beta'} \cdot \vec{n}' + \varepsilon'' \vec{k}''_{\beta''} \cdot \vec{n}'' \right) \right] \quad (\text{II}, 5)$$

$$V_4 = \frac{1}{24} \left(\frac{\hbar}{2Ng} \right)^2 \sum_{\substack{\vec{n} \vec{n}' \vec{n}'' \vec{n}''' \\ \vec{f} \vec{f}' \vec{f}'' \vec{f}''' \\ \alpha \alpha' \alpha'' \alpha'''}} C \frac{1}{\sqrt{M_{\vec{f}} M_{\vec{f}'} M_{\vec{f}''} M_{\vec{f}'''}}} \sum_{\substack{\vec{k} \vec{k}' \vec{k}'' \vec{k}''' \\ \beta \beta' \beta'' \beta''' \\ \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \varepsilon'''}} \frac{v_{\vec{f}\alpha}(\varepsilon \vec{k}_\beta) v_{\vec{f}'\alpha'}(\varepsilon' \vec{k}'_{\beta'})}{\sqrt{\omega(\vec{k}_\beta) \omega(\vec{k}'_{\beta'})}} \times$$

$$\frac{v_{\vec{f}''\alpha''}(\varepsilon'' \vec{k}''_{\beta''}) v_{\vec{f}'''\alpha'''}(\varepsilon''' \vec{k}'''_{\beta'''})}{\sqrt{\omega(\vec{k}''_{\beta''}) \omega(\vec{k}'''_{\beta'''})}} a_{\vec{k}_\beta}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_{\beta'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_{\beta''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}'''_{\beta'''}}^{\varepsilon'''} \exp \left[i \left(\varepsilon \vec{k}_\beta \cdot \vec{n} + \varepsilon' \vec{k}'_{\beta'} \cdot \vec{n}' + \varepsilon'' \vec{k}''_{\beta''} \cdot \vec{n}'' + \varepsilon''' \vec{k}'''_{\beta'''} \cdot \vec{n}''' \right) \right] \quad (\text{II}, 6)$$

Les vecteurs $\vec{n}'$, $\vec{n}''$ et $\vec{n}'''$ se déduisent de $\vec{n}$ par des translations du réseau ; nous pouvons poser :

$$\begin{aligned} \vec{n}' &= \vec{n} + \vec{m}' \\ \vec{n}'' &= \vec{n} + \vec{m}'' \\ \vec{n}''' &= \vec{n} + \vec{m}''' \end{aligned} \quad (\text{II}, 7)$$

En appliquant la transformation (II,7) aux expressions $\vec{n} \vec{n}' \vec{n}''$ (II,5) et (II,6) nous voyons que les quantités tensorielles $B_{\vec{j} \vec{j}' \vec{j}''}$ et $C_{\vec{j} \vec{j}' \vec{j}''}$ ne dépendent pas de $\vec{n}$; cette propriété est une conséquence de l'invariance dans les translations de réseau de l'énergie potentielle du cristal et signifie que la maille choisie comme origine d'un repère dans le cristal est arbitraire. Le vecteur $\vec{n}$ apparaît seulement dans les exponentielles des expressions (II,5) et (II,6) et il est possible d'effectuer les sommations :

$$\sum_{\vec{n}} \exp \left[i \left(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' \right) \cdot \vec{n} \right] \quad \sum_{\vec{n}} \exp \left[i \left(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' + \varepsilon''' \vec{k}''' \right) \cdot \vec{n} \right] \quad (\text{II}, 8)$$

D'après la première des relations (I,69) nous obtenons par exemple :

$$\sum_{\vec{n}} \exp \left[i \left(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' \right) \cdot \vec{n} \right] = N \Delta \left(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' \right) \quad (\text{II}, 9)$$

avec :

$$\Delta \left(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' \right) = 1 \quad \varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' = 0, \vec{b}$$

$$\Delta \left(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' \right) = 0 \quad \varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' \neq 0, \vec{b} \quad (\text{II}, 10)$$

où $\vec{b}$ est un vecteur du réseau réciproque.

Si le volume du cristal V_0 devient très supérieur au volume d'une maille, nous avons d'après la relation (I,155) :

$$N \Delta(\vec{\varepsilon} \vec{k} + \vec{\varepsilon}' \vec{k}' + \vec{\varepsilon}'' \vec{k}'') = N \frac{(2\pi)^3}{V_c} \delta(\vec{\varepsilon} \vec{k} + \vec{\varepsilon}' \vec{k}' + \vec{\varepsilon}'' \vec{k}'') \quad (\text{II}, 11)$$

Nous pouvons poser, après avoir effectué les sommations

(II, 8) :

$$b(\vec{\varepsilon} \vec{k}_s, \vec{\varepsilon}' \vec{k}'_s, \vec{\varepsilon}'' \vec{k}''_s) = \frac{N}{6} \left(\frac{\hbar}{2Ng} \right)^{3/2} \sum_{\substack{\vec{m}', \vec{m}'' \\ \vec{j}, \vec{j}', \vec{j}'' \\ \alpha, \alpha', \alpha''}} B \begin{smallmatrix} 0 & \vec{m}' & \vec{m}'' \\ \vec{j} & \vec{j}' & \vec{j}'' \\ \alpha & \alpha' & \alpha'' \end{smallmatrix} \frac{v_{\vec{j}\alpha}(\vec{\varepsilon} \vec{k}_s) v_{\vec{j}'\alpha'}(\vec{\varepsilon}' \vec{k}'_s) v_{\vec{j}''\alpha''}(\vec{\varepsilon}'' \vec{k}''_s)}{\sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'} M_{\vec{j}''}}} \times$$

$$\exp[i(\vec{\varepsilon}' \vec{k}' \cdot \vec{m}' + \vec{\varepsilon}'' \vec{k}'' \cdot \vec{m}'')] \Delta(\vec{\varepsilon} \vec{k} + \vec{\varepsilon}' \vec{k}' + \vec{\varepsilon}'' \vec{k}'') \quad (\text{II}, 12)$$

$$c(\vec{\varepsilon} \vec{k}_s, \vec{\varepsilon}' \vec{k}'_s, \vec{\varepsilon}'' \vec{k}''_s, \vec{\varepsilon}''' \vec{k}'''_s) = \frac{N}{24} \left(\frac{\hbar}{2Ng} \right)^2 \sum_{\substack{\vec{m}', \vec{m}'', \vec{m}''' \\ \vec{j}, \vec{j}', \vec{j}'', \vec{j}''' \\ \alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''}} C \begin{smallmatrix} 0 & \vec{m}' & \vec{m}'' & \vec{m}''' \\ \vec{j} & \vec{j}' & \vec{j}'' & \vec{j}''' \\ \alpha & \alpha' & \alpha'' & \alpha''' \end{smallmatrix} \frac{v_{\vec{j}\alpha}(\vec{\varepsilon} \vec{k}_s) v_{\vec{j}'\alpha'}(\vec{\varepsilon}' \vec{k}'_s) v_{\vec{j}''\alpha''}(\vec{\varepsilon}'' \vec{k}''_s) v_{\vec{j}'''\alpha'''}(\vec{\varepsilon}''' \vec{k}'''_s)}{\sqrt{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'} M_{\vec{j}''} M_{\vec{j}'''}}} \times$$

$$\times \exp[i(\vec{\varepsilon}' \vec{k}' \cdot \vec{m}' + \vec{\varepsilon}'' \vec{k}'' \cdot \vec{m}'' + \vec{\varepsilon}''' \vec{k}''' \cdot \vec{m}''')] \Delta(\vec{\varepsilon} \vec{k} + \vec{\varepsilon}' \vec{k}' + \vec{\varepsilon}'' \vec{k}'' + \vec{\varepsilon}''' \vec{k}''') \quad (\text{II}, 13)$$

Nous obtenons pour V_3 et V_4 les expressions suivantes :

$$V_3 = \sum_{\substack{\vec{k} \vec{k}' \vec{k}'' \\ \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \\ s s' s''}} \frac{b(\vec{\varepsilon} \vec{k}_s, \vec{\varepsilon}' \vec{k}'_s, \vec{\varepsilon}'' \vec{k}''_s)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_s) \omega(\vec{k}''_s)}} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_s}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_s}^{\varepsilon''} \quad (\text{II}, 14)$$

$$V_4 = \sum_{\substack{\vec{k} \vec{k}' \vec{k}'' \vec{k}''' \\ \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \varepsilon''' \\ s s' s'' s'''}} \frac{C(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_{s'}, \varepsilon'' \vec{k}''_{s''}, \varepsilon''' \vec{k}'''_{s'''})}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s''}) \omega(\vec{k}'''_{s'''})}} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}'''_{s'''}}^{\varepsilon'''} \quad (\text{II}, 15)$$

Les expressions (II,14) et (II,15) décrivent des collisions entre trois et quatre phonons respectivement ; les relations (II,10) et (II,11) signifient que l'impulsion totale se conserve dans les collisions.

L'hamiltonien de vibration du cristal s'écrit :

$$H = H_0 + V_3 + V_4 \quad (\text{II}, 16)$$

Nous rappelons :

$$H_0 = \sum_{\vec{k}_s} \hbar \omega(\vec{k}_s) \left(a_{\vec{k}_s}^* a_{\vec{k}_s} + \frac{1}{2} \right)$$

Dans ce chapitre nous étudions la forme des raies de diffusion Brillouin et Raman à basse température. Nous ne considérons donc que le terme cubique V_3 , le terme quartique V_4 ne pouvant contribuer aux processus d'élargissement des raies spectrales qu'à haute température.

II - Le théorème des cumulants ; moyennes cumulantes. (9)

Le formalisme que nous utilisons pour calculer les sections

efficaces de diffusion a pour fondement le théorème important des cumulants que nous rappèlerons. Ce formalisme s'apparente à la méthode des moments employée par Van Vleck en résonance paramagnétique (10). Nous établirons le théorème des cumulants et nous l'appliquerons à un exemple que nous pourrons généraliser.

Considérons un oscillateur dont le mouvement est décrit par l'équation algébrique :

$$\frac{dx}{dt} = i \omega(t) x \quad (\text{II}, 17)$$

où la fréquence $\omega(t)$ modulée est une quantité stochastique. Nous supposons en outre que $\omega(t)$ est stationnaire dans le temps et ergodique. La solution de l'équation (II,17) est immédiate :

$$x(t) = x(0) \exp \left[i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \quad (\text{II}, 18)$$

$x(0)$ étant la valeur initiale de x à $t = 0$. Comme $\omega(t)$ est une grandeur stochastique, $x(t)$ est également stochastique. Il est donc essentiel de calculer la valeur moyenne $\langle x(t) \rangle$ de la variable $x(t)$ sur un certain ensemble :

$$\langle x(t) \rangle = x(0) \left\langle \exp \left[i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \right\rangle \quad (\text{II}, 19)$$

Le théorème des cumulants permet d'établir la relation importante suivante :

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left[i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \right\rangle &= \exp \left[i \langle \omega \rangle_c t - \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \omega(t_1) \omega(t_2) \rangle_c + \dots \right. \\ &\quad \left. i^n \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \omega(t_1) \omega(t_2) \dots \omega(t_n) \rangle_c + \dots \right] \quad (\text{II}, 20) \end{aligned}$$

La quantité $\langle \omega(t_1) \omega(t_2) \dots \omega(t_n) \rangle_c$ est par définition la moyenne cumulée ou moyenne connexe du produit

$\omega(t_1) \omega(t_2) \dots \omega(t_n)$. Cette moyenne a la propriété importante de s'annuler s'il n'existe pas de corrélation entre l'une quelconque des variables $\omega(t_i)$ et toutes les autres variables. Il nous reste à démontrer ces différentes propositions.

Soit $x_1 x_2 \dots x_n$ un ensemble de n variables aléatoires ; par définition les moments $\mu(\nu_1 \dots \nu_n)$ et les cumulants

$\xi(\nu_1 \dots \nu_n)$ de la fonction $\left\langle \exp \sum_{i=1}^n s_i x_i \right\rangle$ des s_i sont tels que :

$$\left\langle \exp \sum s_i x_i \right\rangle = \sum \frac{\mu(\nu_1 \dots \nu_n)}{\prod \nu_i!} s_1^{\nu_1} s_2^{\nu_2} \dots s_n^{\nu_n} = \exp \left[\sum \frac{\xi(\nu_1 \dots \nu_n)}{\prod \nu_i!} s_1^{\nu_1} s_2^{\nu_2} \dots s_n^{\nu_n} \right] \quad (\text{II}, 21)$$

La comparaison des développements (II,21) permet d'exprimer les cumulants $\xi(\nu_1 \dots \nu_n)$ en fonction des moments $\mu(\nu_1 \dots \nu_n)$. La moyenne cumulée de $x_1^{\nu_1} \dots x_n^{\nu_n}$ est définie par :

$$\langle x_1^{y_1} \dots x_n^{y_n} \rangle_c = \xi(y_1 \dots y_n) \quad (\text{II}, 22)$$

Nous obtenons par exemple :

$$\langle x_1 \rangle_c = \langle x_1 \rangle$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle_c = \langle x_1 x_2 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \quad (\text{II}, 23)$$

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 x_3 \rangle_c &= \langle x_1 x_2 x_3 \rangle - \langle x_1 \rangle \langle x_2 x_3 \rangle - \langle x_2 \rangle \langle x_3 x_1 \rangle - \\ &\quad \langle x_3 \rangle \langle x_1 x_2 \rangle + 2 \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle \langle x_3 \rangle \end{aligned}$$

Nous pouvons vérifier que s'il n'existe pas de corrélation entre x_1 et les deux autres variables x_2 et x_3 nous obtenons :

$$\langle x_1 x_2 x_3 \rangle_c = 0$$

Nous pouvons généraliser le théorème des cumulants au cas d'une fonction aléatoire $x(t)$ en remplaçant dans les développements de (II,21) l'indice discret i par un paramètre continu t . Nous avons ainsi :

$$\sum_i s_i x_i \Rightarrow \sum_i s(t_i) x(t_i) \delta t \Rightarrow \int_0^t s(t') x(t') dt'$$

Nous pouvons constater en faisant tendre δt vers zéro que dans le cas d'une fonction continue $x(t)$ seuls existent les

cumulants pour lesquels ν_r est égal à 0 ou 1 avec $r = 1, 2, \dots, n$.

Nous avons en effet :

$$\sum_{i \neq j} \langle x(t_i) x(t_j) \rangle_c s(t_i) s(t_j) (\delta t)^2 \rightarrow \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 s(t_1) s(t_2) \langle x(t_1) x(t_2) \rangle_c$$

$$\sum_i \langle x(t_i)^2 \rangle_c s(t_i)^2 (\delta t)^2 \rightarrow \delta t \int_0^t \langle x(t')^2 \rangle_c s(t')^2 dt' \rightarrow 0$$

Nous obtenons finalement :

$$\left\langle \exp \left[\int_0^t x(t') s(t') dt' \right] \right\rangle = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle x(t_1) \dots x(t_n) \rangle_c s(t_1) \dots s(t_n) \right]$$

(II, 24)

En remplaçant dans l'identité (II, 24) $s(t')$ par l'unité et $x(t')$ par $i\omega(t')$ nous trouvons la relation (II, 20) soit :

$$\left\langle \exp \left[i \int_0^t \omega(t') dt' \right] \right\rangle = \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \omega(t_1) \omega(t_2) \dots \omega(t_n) \rangle_c \right]$$

Le théorème des cumulants peut être généralisé au cas où la variable stochastique est un opérateur $\Omega(t)$ qui dépend du temps. Comme les opérateurs $\Omega(t_1)$, $\Omega(t_2)$, ... $\Omega(t_n)$ pris à des temps différents ne commutent généralement pas entre eux, les produits $\Omega(t_1) \Omega(t_2) \dots \Omega(t_n)$ qui apparaissent dans l'expression des cumulants doivent être ordonnés. Plus précisément, considérons l'équation :

$$\frac{df(t)}{dt} = i \Omega(t) f(t) \quad (\text{II}, 25)$$

Cette équation est identique à l'équation intégrale :

$$f(t) = f(0) + i \int_0^t \Omega(t') f(t') dt' \quad (\text{II}, 26)$$

Par itération nous obtenons :

$$f(t) = f(0) + \sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \Omega(t_1) \Omega(t_2) \dots \Omega(t_n) f(0) \quad (\text{II}, 27)$$

avec $t > t_1 > t_2 \dots > t_n > 0$

Le développement (II,27) peut se mettre sous la forme :

$$f(t) = \mathcal{C} \exp \left[i \int_0^t dt' \Omega(t') \right] f(0) \quad (\text{II}, 28)$$

$\mathcal{C}$ est un opérateur d'ordre chronologique qui, dans le développement (II,27) de l'exponentielle ordonnée (II,28) dispose les opérateurs $\Omega(t_1) \dots \Omega(t_n)$ de façon telle que le temps est croissant de la droite vers la gauche. Nous devons remarquer que l'exponentielle ordonnée (II,28) s'identifie à la matrice $S(t, t_0)$ qui décrit l'évolution d'un système de particules en interaction, si $f(t)$ représente l'état du système à l'instant t et $\Omega(t)$ l'hamiltonien d'interaction entre particules (11).

En appliquant le théorème des cumulants à l'expression (II,28) nous obtenons :

$$\left\langle \mathcal{C} \exp \left[i \int_0^t \Omega(t') dt' \right] \right\rangle = \mathcal{C} \exp \left[\sum_{n=1}^{\infty} i^n \int_0^t dt_1 \dots \int_0^{t_{n-1}} dt_n \langle \Omega(t_1) \dots \Omega(t_n) \rangle_c \right] \quad (\text{II}, 29)$$

Cette relation nous permettra de calculer les sections efficaces de diffusion.

III - Calcul des sections efficaces de diffusion Brillouin et Raman.

Au cours du premier chapitre nous avons établi l'expression générale (I,110) d'une section différentielle de diffusion d'un rayonnement lumineux par un cristal :

$$\frac{d^2 \sigma}{dE_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\omega_{\vec{k}} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2}{8 \pi \hbar c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{n}' \\ \vec{j}, \vec{j}'}} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'}} \exp \left[i(\vec{k} \cdot \vec{k}') \cdot (\vec{n} - \vec{n}' + \vec{j} - \vec{j}') \right] \times$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t \right] \text{Tr} \left[\rho e^{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}'}(0)} e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)} \right]$$

Dans cette expression $\vec{k}$, $\omega_{\vec{k}}$ et $\vec{e}_{\vec{k}\mu}$ sont respectivement le vecteur de propagation, la pulsation et le vecteur de pola-

risation d'un photon incident. Les mêmes quantités affectées du signe "prime" sont relatives à un photon diffusé. Nous rappelons que ρ est l'opérateur densité du cristal ; nous avons :

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr } e^{-\beta H}} \quad H = H_0 + V_3 \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Nous devons calculer la fonction de corrélation

$$\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t) = \text{Tr } \rho e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}'}(0)} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t)}$$

avec :

$$\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}}(t) = e^{i \frac{H}{\hbar} t} \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{n}} e^{-i \frac{H}{\hbar} t}$$

Considérons deux opérateurs A et B et définissons l'opérateur $\tilde{A}$ par la relation

$$\tilde{A} B = [A, B] \quad (\text{II}, 30)$$

Si l'on applique n fois l'opérateur $\tilde{A}$ à gauche de l'opérateur B nous obtenons d'après la définition (II,30) :

$$\tilde{A}^m B = [A, [A, \dots [A, B] \dots]] \quad (\text{II}, 31)$$

Dans le membre de droite de l'identité (II,31) l'opérateur A apparaît m fois. Etant donné un paramètre λ considérons l'opérateur $B(\lambda)$ défini par l'expression :

$$B(\lambda) = e^{\lambda A} B e^{-\lambda A}$$

$B(\lambda)$ est solution de l'équation intégrale :

$$B(\lambda) = B(0) + \left[A, \int_0^\lambda B(\lambda') d\lambda' \right]$$

Par itération nous pouvons obtenir :

$$B(\lambda) = B(0) + \lambda [A, B(0)] + \frac{\lambda^2}{2!} [A, [A, B(0)]] + \dots + \frac{\lambda^m}{m!} [A, [A, \dots [A, B(0)] \dots]] + \dots \quad (\text{II}, 32)$$

soit d'après les relations (II,30) et (II,31) :

$$B(\lambda) = e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\lambda^m}{m!} \tilde{A}^m B(0) = e^{\lambda \tilde{A}} B(0) \quad (\text{II}, 33)$$

L'application de ces résultats au calcul de l'opérateur

$\mu_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(t)$ conduit à l'expression :

$$\mu_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m t^m}{m! \hbar^m} \tilde{H}^m \mu_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} \quad (\text{II}, 34)$$

En remplaçant l'hamiltonien H par $H_0 + V_3$ nous avons :

$$\mu_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m t^m}{m! \hbar^m} (\tilde{H}_0 + \tilde{V}_3)^m \mu_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} \quad (\text{II}, 35)$$

D'après la définition (II,30) de l'opérateur A il est

évident que :

$$\widetilde{(H_0 + V_3)} = \tilde{H}_0 + \tilde{V}_3$$

L'expression (II,35) peut s'écrire :

$$u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m t^m}{m! \hbar^m} \tilde{H}_0^m u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} + \sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m t^m}{m! \hbar^m} \sum_{p=0}^{m-1} \tilde{H}_0^p \tilde{V}_3 \tilde{H}_0^{m-1-p} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} +$$

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m t^m}{m! \hbar^m} \sum_{p,q} \tilde{H}_0^p \tilde{V}_3 \tilde{H}_0^q \tilde{V}_3 \tilde{H}_0^{m-2-p-q} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} + \dots \quad (\text{II},36)$$

D'après les relations (II,33) nous avons :

$$\sum_{m=0}^{\infty} \frac{i^m t^m}{m! \hbar^m} \tilde{H}_0^m u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} = e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}}$$

Comme l'anharmonicité V_3 limite la durée de vie des phonons, la fonction de corrélation $\gamma \frac{\vec{n}}{\vec{j}} \frac{\vec{n}'}{\vec{j}}, (\vec{k} - \vec{k}', t)$ est amortie et s'annule pratiquement au bout d'un temps τ_0 de l'ordre de $\hbar / \langle V_3 \rangle$. A partir de la seconde sommation du développement (II,36) de $u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(t)$ il est donc possible de se limiter aux petites valeurs de m . Nous obtenons au quatrième ordre :

$$u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(t) = e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} + \frac{it}{\hbar} \tilde{V}_3 u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} - \frac{t^2}{2 \hbar^2} (\tilde{H}_0 \tilde{V}_3 + \tilde{V}_3 \tilde{H}_0 + \tilde{V}_3^2) u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} -$$

$$- \frac{it^3}{6 \hbar^3} (\tilde{V}_3 \tilde{H}_0 \tilde{V}_3 + \tilde{H}_0 \tilde{V}_3^2) u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}} - \frac{it^3}{6 \hbar^3} (\tilde{H}_0^2 \tilde{V}_3 + \tilde{H}_0 \tilde{V}_3 \tilde{H}_0 + \tilde{V}_3 \tilde{H}_0^2) u_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}$$

Comme V_3 commute avec $u_{j\alpha}^{\vec{n}}$ nous avons finalement :

$$u_{j\alpha}^{\vec{n}}(t) = e^{i\frac{H_0 t}{\hbar}} u_{j\alpha}^{\vec{n}} e^{-i\frac{H_0 t}{\hbar}} - \frac{t^2}{2\hbar^2} \tilde{V}_3 \tilde{H}_0 u_{j\alpha}^{\vec{n}} - \frac{it^3}{6\hbar^3} \left(\tilde{H}_0 \tilde{V}_3 \tilde{H}_0 u_{j\alpha}^{\vec{n}} + \tilde{V}_3 \tilde{H}_0^2 u_{j\alpha}^{\vec{n}} \right) \quad (\text{II}, 37)$$

A cet ordre d'approximation nous pouvons remarquer, en évaluant les différents commutateurs du développement (II,37), que les opérateurs $u_{j,\alpha}^{\vec{n}'}$ et $u_{j\alpha}^{\vec{n}}(t)$ qui apparaissent dans l'expression de la fonction de corrélation $\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t)$ commutent avec leur commutateur. Il est alors possible d'utiliser le formalisme développé au cours du premier chapitre. Nous utiliserons en particulier la formule (I,130) de la fonction $\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t)$:

$$\gamma_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t) = \exp \left[-W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}') - W_{\vec{j}'}(\vec{k}-\vec{k}') \right] \exp F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t)$$

$W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}')$ est un facteur de Debye-Waller donné par la formule (I,132). La fonction $F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t)$ a pour expression :

$$F_{\vec{j}\vec{j}'}^{\vec{n}\vec{n}'}(\vec{k}-\vec{k}', t) = \frac{\hbar}{2Ng\sqrt{M_{\vec{j}}M_{\vec{j}'}}} \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}_s \\ \varepsilon' \vec{k}'_{s'}}} \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}_s) \right] \left[(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(\varepsilon' \vec{k}'_{s'}) \right] \times \\ \exp \left[-i(\varepsilon \vec{k}_s \cdot \vec{n} + \varepsilon' \vec{k}'_{s'} \cdot \vec{n}') \right] \frac{\text{Tr } \rho a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s)\omega(\vec{k}'_{s'})}} \quad (\text{II}, 38)$$

Dans l'approximation harmonique nous obtenions rigoureusement :

$$\text{Tr} \int a_{\vec{k}s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t) = \text{Tr} \int a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} e^{i\varepsilon\omega(\vec{k}s)t} \delta_{\varepsilon', -\varepsilon} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{s, s'} \quad (\text{II}, 39)$$

Lorsque l'on introduit le terme anharmonique V_3 dans l'hamiltonien de vibration du cristal, les modes de vibration sont a priori tous couplés et la moyenne qui figure dans l'expression (II,38) existe quels que soient les phonons $(\varepsilon \vec{k} s)$ et $(\varepsilon' \vec{k}' s')$. Les raies de diffusion résultant du couplage de deux modes par anharmonicité forment un spectre continu de très faible intensité. Comme nous étudions le glissement et l'élargissement des raies spectrales les plus intenses, c'est-à-dire des raies qui apparaissent dans l'approximation harmonique et résultant d'un processus à un phonon, nous devons choisir dans l'expression (II,38) :

$$\varepsilon' = -\varepsilon \quad \vec{k}' = \vec{k} \quad s' = s$$

Pour évaluer la fonction de corrélation $\text{Tr} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t)$ il est nécessaire de connaître l'évolution dans le temps de l'opérateur $a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t)$. L'équation d'évolution de cet opérateur s'écrit :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t) = [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t), H] \quad (\text{II}, 40)$$

Nous pouvons transformer cette équation en passant en représentation d'interaction c'est-à-dire en posant :

$$a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} \quad (\text{II}, 41)$$

$$\text{avec : } A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(0) = a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} \quad (\text{II}, 42)$$

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$\frac{d A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t)}{d t} = \frac{1}{i \hbar} e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} \left[e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}}, V_3 \right] e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} \quad (\text{II}, 43)$$

Si l'on pose :

$$V_3(t) = e^{-i \frac{H_0 t}{\hbar}} V_3 e^{i \frac{H_0 t}{\hbar}} \quad (\text{II}, 44)$$

l'équation (II,43) devient :

$$\frac{d A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t)}{d t} = \frac{1}{i \hbar} \left[A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t), V_3(t) \right] \quad (\text{II}, 45)$$

Soit d'après la notation définie par la relation (II,30) :

$$\frac{d A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t)}{d t} = \frac{i}{\hbar} \tilde{V}_3(t) A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) \quad (\text{II}, 46)$$

Cette équation différentielle d'opérateur est analogue à l'équation (II,25).

A l'aide de la solution (II,28) de l'équation (II,25) nous pouvons établir le résultat suivant :

$$A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(t') \right] A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(0) \quad (\text{II},47)$$

soit, d'après la condition initiale (II,42) :

$$A_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(t') \right] a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}$$

et, d'après la transformation (II,41) :

$$a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} \left\{ \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(t') \right] a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} \right\} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} \quad (\text{II},48)$$

Nous devons calculer l'expression :

$$\text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = \text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} \left\{ \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(t') \right] a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} \right\} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t} \quad (\text{II},49)$$

On peut montrer en développant l'exponentielle ordonnée qui apparaît dans l'expression (II,48) que :

$$a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(t'-t) \right] e^{i \frac{H_0}{\hbar} t} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} e^{-i \frac{H_0}{\hbar} t}$$

Soit :

$$a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = \mathcal{O} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(-t') \right] a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} e^{i\varepsilon\omega(\vec{k}_s)t} \quad (\text{II}, 50)$$

Nous remarquons que $V_3(-t')$ est l'expression de l'opérateur V_3 en représentation d'interaction :

$$V_3(-t') = e^{i \frac{H_0 t'}{\hbar}} V_3 e^{-i \frac{H_0 t'}{\hbar}} \quad (\text{II}, 51)$$

En utilisant ces différents résultats, nous trouvons que la relation (II, 49) s'écrit :

$$\text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(t) = M_{\vec{k}_s}^{(\varepsilon)}(t) e^{i\varepsilon\omega(\vec{k}_s)t} = e^{i\varepsilon\omega(\vec{k}_s)t} \text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \mathcal{O} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(-t') \right] a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} \quad (\text{II}, 52)$$

La section différentielle de diffusion Brillouin et Raman a pour expression :

$$\frac{d^2 \sigma^{(\varepsilon)}}{dE_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{\pi^2 N \omega_{\vec{k}'} (\vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\mu})^2}{2 V_0 q c^4 \omega_{\vec{k}}} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \sum_{\vec{k}_s} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} \times$$

$$e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{j}-\vec{j}')} e^{-[W_{\vec{j}}(\vec{k}-\vec{k}') + W_{\vec{j}'}(\vec{k}-\vec{k}')] } [(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}_s)] [(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(-\varepsilon \vec{k}_s)] \times$$

$$\delta(\vec{k}-\vec{k}'-\varepsilon \vec{k}) \frac{1}{\omega(\vec{k}_s)} \int_{-\infty}^{\infty} M_{\vec{k}_s}^{(\varepsilon)}(t) \exp[-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \varepsilon \omega(\vec{k}_s))t] dt \quad (\text{II}, 53)$$

La formule (II,53) décrit une diffusion Stokes ou une diffusion anti-Stokes suivant que ε est égal à $+1$ ou -1 respectivement. En l'absence de toute anharmonicité des vibrations, $M_{\vec{k}s}^{(\varepsilon)}(t)$ est une constante et nous retrouvons l'expression (I,157) de la section de diffusion dans l'approximation harmonique.

Afin de pouvoir appliquer le théorème des moyennes cumulantes au calcul de l'expression (II,52) nous devons établir que $M_{\vec{k}s}^{(\varepsilon)}(t)$ peut s'écrire :

$$M_{\vec{k}s}^{(\varepsilon)}(t) = \text{Tr} \rho a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(-t') \right] a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} = M_{\vec{k}s}^{(\varepsilon)}(0) \left\langle \mathcal{C} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{V}_3(-t') \right] \right\rangle \quad (\text{II},54)$$

Il est évident que :

$$M_{\vec{k}s}^{(\varepsilon)}(0) = \text{Tr} \rho a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \quad (\text{II},55)$$

La relation (II,54) nous conduit ainsi à définir de la façon suivante la valeur moyenne d'un opérateur B :

$$\langle B \rangle = \frac{\text{Tr} \rho a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} B a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}}{\text{Tr} \rho a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}} \quad (\text{II},56)$$

En utilisant le théorème des cumulants (II,29), nous obtenons :

$$\langle \tilde{V}_3(t) \rangle_c = M_{\vec{k}_s}^{(\varepsilon)}(0) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \tilde{V}_3(-t_1) \rangle_c dt_1 - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(-t_1) \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c + \dots \right] \quad (\text{II}, 57)$$

Bien que la rapidité de la convergence de la série des cumulants soit incertaine, nous nous sommes bornés au deuxième cumulant. Callen remarque qu'il est plausible que les cumulants décroissent rapidement avec leur ordre et dans sa théorie du ferromagnétisme il constate que des cumulants du deuxième ordre suffisent à basse température. Nous avons poursuivi cette théorie dans le cadre de cette hypothèse limitée. Les calculs seront poussés jusqu'au deuxième ordre dans l'anharmonicité.

D'après les définitions (II,23) et (II,56) nous avons :

$$\langle \tilde{V}_3(-t_1) \rangle_c = \frac{\text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} [V_3(-t_1), a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}]}{\text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}} \quad (\text{II}, 58)$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{V}_3(-t_1) \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c &= \frac{\text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} [V_3(-t_1), [V_3(-t_2), a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}]]}{\text{Tr} \rho a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}} - \\ &= \langle \tilde{V}_3(-t_1) \rangle_c \langle \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c \end{aligned} \quad (\text{II}, 59)$$

L'opérateur densité $\rho = e^{-\beta H} / \text{Tr} e^{-\beta H}$ se calcule facilement à l'aide de l'identité :

$$e^{-\beta(H_0 + V_3)} = e^{-\beta H_0} \left[1 - \int_0^\beta e^{\lambda H_0} V_3 e^{-\lambda(H_0 + V_3)} d\lambda \right] \quad (\text{II}, 60)$$

Au premier ordre dans V_3 nous avons :

$$\rho = \rho_0 \left[1 - \int_0^\beta e^{\lambda H_0} V_3 e^{-\lambda H_0} d\lambda \right] \quad (\text{II}, 61)$$

avec :

$$\rho_0 = e^{-\beta H_0} / \text{Tr} e^{-\beta H_0} \quad (\text{II}, 62)$$

Nous obtenons ainsi au deuxième ordre dans V_3 :

$$\langle \tilde{V}_3(-t_1) \rangle_c = - \frac{\text{Tr} \rho_0 \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda H_0} V_3 e^{-\lambda H_0} a_{\vec{k}_1}^{-\varepsilon} [V_3(-t_1), a_{\vec{k}_1}^{\varepsilon}] }{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{k}_1}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}_1}^{\varepsilon}} \quad (\text{II}, 63)$$

$$\langle \tilde{V}_3(-t_1) \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c = \frac{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{k}_1}^{-\varepsilon} [V_3(-t_1), [V_3(-t_2), a_{\vec{k}_1}^{\varepsilon}]]}{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{k}_1}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}_1}^{\varepsilon}} \quad (\text{II}, 64)$$

1°) - Interprétation du premier cumulant : $i/\hbar \int_0^t \langle \tilde{V}_3(-t_1) \rangle_c dt_1$

D'après les relations (II,14) et (II,51) nous avons :

$$(-t_1) = e^{i \frac{H_0 t_1}{\hbar}} V_3 e^{-i \frac{H_0 t_1}{\hbar}} = \sum_{\substack{\vec{k}_s \\ \vec{k}'_s \\ \vec{k}''_s}} \frac{b(\vec{k}_s, \vec{k}'_s, \vec{k}''_s)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_s) \omega(\vec{k}''_s)}} e^{i \frac{H_0 t_1}{\hbar}} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_s}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_s}^{\varepsilon''} e^{-i \frac{H_0 t_1}{\hbar}} \quad (\text{II}, 65)$$

soit :

$$(-t_1) = \sum_{\substack{\vec{k}_s \\ \vec{k}'_s \\ \vec{k}''_s}} \frac{b(\vec{k}_s, \vec{k}'_s, \vec{k}''_s)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_s) \omega(\vec{k}''_s)}} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_s}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_s}^{\varepsilon''} \exp \left[i \left(\varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_s) + \varepsilon'' \omega(\vec{k}''_s) \right) t_1 \right] \quad (\text{II}, 66)$$

Il apparaît donc dans l'expression du premier cumulant l'intégrale de la forme :

$$\int_0^t e^{i \alpha t_1} dt_1 \quad (\text{II}, 67)$$

avec $\alpha = \varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_s) + \varepsilon'' \omega(\vec{k}''_s)$

Pour des temps t longs par rapport à l'inverse des fréquences $\omega(\vec{k}_s)$ le domaine d'intégration de (II,67) s'étend jusqu'à l'infini ; nous obtenons ainsi :

$$\int_0^t e^{i \alpha t_1} dt_1 \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \pi \delta(\alpha) + i P\left(\frac{1}{\alpha}\right) \quad (\text{II}, 68)$$

Dans cette dernière expression $P\left(\frac{1}{\alpha}\right)$ est par définition la partie principale de $1/\alpha$. Nous voyons d'après (II,68) que le premier cumulant est une constante représentant une correction à la section efficace de diffusion. Nous négligerons cette légère correction.

2°) - Calcul et interprétation du deuxième cumulant.

D'après l'expression (II,64) que nous rappellerons nous avons :

$$\langle \tilde{V}_3(-t_1) \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c = \frac{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \left[V_3(-t_1), \left[V_3(-t_2), a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \right] \right]}{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}} \quad (\text{II}, 69)$$

Afin de distinguer le phonon mis en jeu dans le processus de diffusion des phonons interagissant par anharmonicité nous avons remplacé dans l'expression (II,64) l'opérateur $a_{\vec{k}\sigma}^{\varepsilon}$ par $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}$.

Si nous utilisons les identités suivantes :

$$e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} = a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t} e^{-i\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)t} \quad (\text{II}, 70)$$

$$a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)t} \quad (\text{II}, 71)$$

Nous pouvons montrer la relation :

$$[V_3(-t_2), a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}] = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t_2} [V_3, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}] e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t_2} e^{-i\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)t_2} \quad (\text{II}, 72)$$

Nous démontrons ainsi que :

$$[V_3(-t_1), [V_3(-t_2), a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}]] = [V_3(t_2-t_1), [V_3, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}]] \quad (\text{II}, 73)$$

D'après l'expression (II,66) de $V_3(-t_1)$ l'évolution dans le temps de $V_3(t_2 - t_1)$ n'est décrite que par un facteur de phase de la forme $\exp [i \alpha (t_1 - t_2)]$ où α est une combinaison linéaire des fréquences angulaires des phonons. Nous remarquons ainsi que le terme que nous étudions, soit :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(-t_1) \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(t_2-t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c \quad (\text{II}, 74)$$

peut formellement s'écrire :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(t_2-t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c = \int d\alpha g(\alpha) \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 e^{i\alpha(t_1-t_2)} \quad (\text{II}, 75)$$

où l'intégration sur α s'étend sur l'axe réel.

Par l'integration directe nous obtenons :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \exp[i\alpha(t_1 - t_2)] = \frac{it}{\alpha} + \frac{1 - \exp(i\alpha t)}{\alpha^2} \quad (\text{II}, 76)$$

L'expression (II,74) s'écrit ainsi :

$$\int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(t_2 - t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c = \int g(\alpha) \left(\frac{it}{\alpha} + \frac{1 - \exp(i\alpha t)}{\alpha^2} \right) d\alpha \quad (\text{II}, 77)$$

Si $g(\alpha)$ n'a pas de singularité sur l'axe réel nous pouvons déformer le contour d'intégration en ajoutant à α un nombre imaginaire $i\varepsilon$, où ε , réel et positif, tend vers zéro. Ainsi la quantité $\exp[i(\alpha + i\varepsilon)t]$ tend vers zéro lorsque le temps t devient très grand. Pour un temps très grand le crochet qui apparaît dans l'expression (II,77) peut donc s'écrire :

$$\frac{it}{\alpha + i\varepsilon} + \frac{1}{(\alpha + i\varepsilon)^2} \quad (\text{II}, 78)$$

Le second terme de (II,78), indépendant du temps, ne représente qu'une correction à la section efficace de diffusion. Nous négligerons comme précédemment cette petite correction.

En utilisant la relation :

$$\frac{1}{\alpha + i\varepsilon} \underset{\varepsilon \rightarrow 0^+}{=} P \left(\frac{1}{\alpha} \right) - i\pi \delta(\alpha) \quad (\text{II}, 79)$$

nous obtenons :

$$it \int \frac{g(\alpha)}{\alpha} d\alpha = it P \int \frac{g(\alpha)}{\alpha} d\alpha + \pi t g(0) \quad (\text{II}, 80)$$

Si l'on se reporte à l'expression (II,57) on peut remarquer que le premier terme du membre de droite de l'équation (II,80) sera associé à un glissement de raie spectrale alors que le deuxième terme contribuera à un élargissement de cette raie.

Nous devons calculer l'expression de la moyenne cumulée :

$$\langle \tilde{V}_3(t_2, t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c$$

que l'on peut écrire d'après la définition (II,69) :

$$\langle \tilde{V}_3(t_2, t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c = \frac{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \left[V_3(t_2, t_1), \left[V_3, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \right] \right]}{\text{Tr} \rho_0 a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}} \quad (\text{II}, 81)$$

Nous trouvons :

$$\begin{aligned} \left[V_3, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \right] &= \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}s \\ \varepsilon' \vec{k}'s' \\ \varepsilon'' \vec{k}''s''}} \frac{b(\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon' \vec{k}'s', \varepsilon'' \vec{k}''s'')}{\sqrt{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{k}''s'')}} \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \right] = \\ &= \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}s \\ \varepsilon' \vec{k}'s'}} \frac{b(\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon' \vec{k}'s', -\eta \vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{\lambda}\sigma)}} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} + 6\eta \sum_{\varepsilon \vec{k}s} \frac{b(\varepsilon \vec{k}s, -\eta \vec{\lambda}\sigma, -\eta \vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{\lambda}\sigma) \omega(\vec{\lambda}\sigma)}} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \end{aligned} \quad (\text{II}, 82)$$

Les conditions d'existence de ces deux sommations s'écrivent d'après les relations (II,10) :

$$\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{\lambda} = 0 \text{ ou } \vec{b} \quad (\text{II}, 83)$$

$$\varepsilon \vec{k} - 2\eta \vec{\lambda} = 0 \text{ ou } \vec{b} \quad (\text{II}, 84)$$

Les relations (II,83) et (II,84) montrent que la seconde des sommations (II,82) est négligeable par rapport à la première qui contient N fois plus de termes (12).

Nous obtenons également en utilisant l'expression (II,66) de $V_3(-t)$:

$$\begin{aligned} [V_3(t_2-t_1), [V_3, a_{\vec{\lambda}\sigma}^\eta]] &= 18\eta \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}_s \\ \varepsilon' \vec{k}'_{s'}}} \frac{|b(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\eta \vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s)\omega(\vec{k}'_{s'})\omega(\vec{\lambda}\sigma)} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \times \\ &\times \left(\varepsilon' a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} + \varepsilon a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} + \varepsilon \varepsilon' \right) \exp \left[i \left(\varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'}) - \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) \right) (t_1 - t_2) \right] \quad (\text{II}, 85) \end{aligned}$$

Nous établissons ainsi pour la moyenne cumulée (II,81) :

$$\begin{aligned} \langle \tilde{V}_3(t_2-t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c &= 18\eta \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}_s \\ \varepsilon' \vec{k}'_{s'}}} \frac{|b(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\eta \vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s)\omega(\vec{k}'_{s'})\omega(\vec{\lambda}\sigma)} \exp \left[i \left(\varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'}) - \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) \right) (t_1 - t_2) \right] \times \\ &\times \text{Tr} \rho_0 \left(\varepsilon' a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} + \varepsilon a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} + \varepsilon \varepsilon' \right) \quad (\text{II}, 86) \end{aligned}$$

Nous poserons :

$$\text{Tr} \int_0 a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} = \varepsilon N [\varepsilon \omega(\vec{k}s)] = \frac{\varepsilon}{e^{\varepsilon \beta \hbar \omega(\vec{k}s)} - 1} \quad (\text{II}, 87)$$

D'autre part Peierls (13) démontre que la quantité

$$D = \frac{|b(\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon' \vec{k}'s', \varepsilon'' \vec{k}''s'')|^2}{\omega^2(\vec{k}s) \omega^2(\vec{k}'s') \omega^2(\vec{k}''s'')} \quad (\text{II}, 88)$$

est une constante quels que soient $\vec{k}, \vec{k}', \varepsilon, \varepsilon', \varepsilon''$ et $s, s', s'', \vec{k}''$ étant lié à $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ par la relation de conservation de l'impulsion :

$$\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' + \varepsilon'' \vec{k}'' = 0 \text{ ou } \vec{b}$$

La moyenne (II,86) s'écrit ainsi :

$$\langle \tilde{V}_3(t_2 - t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c = 18 \eta D \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k} s \\ \varepsilon' s'}} \omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{l}s) \varepsilon \varepsilon' \times$$

$$\left(N[\varepsilon \omega(\vec{k}s)] + N[\varepsilon' \omega(\vec{k}'s')] + 1 \right) \exp \left[i \left(\varepsilon \omega(\vec{k}s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'s') - \eta \omega(\vec{l}s) \right) (t_1 - t_2) \right]$$

(II, 89)

En utilisant les relations (II,79) et (II,80) l'intégrale (II,74) s'écrit :

$$\begin{aligned}
 & \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(t_2 - t_1) \tilde{V}_3 \rangle_c = 18 i \eta D t P \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k} \Delta \\ \varepsilon' s'}} \omega(\vec{k}) \omega(\vec{k}') \omega(\vec{\lambda}) \varepsilon \varepsilon' \times \\
 & \times \frac{N[\varepsilon \omega(\vec{k})] + N[\varepsilon' \omega(\vec{k}')] + 1}{\varepsilon \omega(\vec{k}) + \varepsilon' \omega(\vec{k}') - \eta \omega(\vec{\lambda})} + \\
 & + 18 \pi \eta D t \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k} \Delta \\ \varepsilon' s'}} \omega(\vec{k}) \omega(\vec{k}') \omega(\vec{\lambda}) \varepsilon \varepsilon' \left(N[\varepsilon \omega(\vec{k})] + N[\varepsilon' \omega(\vec{k}')] + 1 \right) \times \\
 & \times \delta \left(\varepsilon \omega(\vec{k}) + \varepsilon' \omega(\vec{k}') - \eta \omega(\vec{\lambda}) \right) \quad (\text{II}, 90)
 \end{aligned}$$

Nous poserons :

$$\begin{aligned}
 \Omega_{\vec{\lambda}}^{(\eta)} &= - \frac{18 \eta D}{\hbar^2} P \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k} \Delta \\ \varepsilon' s'}} \omega(\vec{k}) \omega(\vec{k}') \omega(\vec{\lambda}) \varepsilon \varepsilon' \times \\
 & \times \frac{N[\varepsilon \omega(\vec{k})] + N[\varepsilon' \omega(\vec{k}')] + 1}{\varepsilon \omega(\vec{k}) + \varepsilon' \omega(\vec{k}') - \eta \omega(\vec{\lambda})} \quad (\text{II}, 91)
 \end{aligned}$$

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = \frac{18\pi\eta D}{\hbar^2} \sum_{\substack{\varepsilon \quad \vec{k} \quad s \\ \varepsilon' \quad \vec{k}' \quad s'}} \omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{\lambda}_\sigma) \varepsilon \varepsilon' \left(N[\varepsilon \omega(\vec{k}_s)] + N[\varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'})] + 1 \right) \times \\ \times \delta \left(\varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'}) - \eta \omega(\vec{\lambda}_\sigma) \right) \quad (\text{II}, 92)$$

Le deuxième cumulant qui apparaît dans l'expression (II,57) a donc pour expression :

$$\frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \langle \tilde{V}_3(-t_1) \tilde{V}_3(-t_2) \rangle_c = -i \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} t + \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} t \quad (\text{II}, 93)$$

L'expression (II,57) s'écrit ainsi :

$$M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) = M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(0) \exp \left(i \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} t - \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} t \right) \quad t > 0 \quad (\text{II}, 94)$$

A l'aide des résultats que nous avons trouvés nous pouvons établir pour la section différentielle de diffusion (II,53) l'expression suivante après avoir remplacé $M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(0)$ par sa définition (II,55) :

$$\frac{d^2\sigma^{(\eta)}}{dE_{\vec{k}} d\Omega_{\vec{k}}} = \frac{N (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2}{16\pi g c^4 \omega(\vec{\lambda}_\sigma)} \frac{\eta}{1 - e^{-\eta\beta\hbar\omega(\vec{\lambda}_\sigma)}} \sum_{\vec{j} \vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} \times \\ \times \exp \left[i\eta \vec{\lambda} \cdot (\vec{j} - \vec{j}') \right] \exp \left[-W_{\vec{j}}(\vec{\lambda}) - W_{\vec{j}'}(\vec{\lambda}) \right] \frac{\omega_{\vec{k}'}}{\omega_{\vec{k}}} \times$$

$$\times \left[\vec{\lambda} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\eta \vec{\lambda} \sigma) \right] \left[\vec{\lambda} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta \vec{\lambda} \sigma) \right] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'} - \eta \omega(\vec{\lambda} \sigma) - \Omega_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)})t - \Gamma_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)} |t|} \quad (\text{II}, 95)$$

D'après cette expression, nous voyons que la quantité $\Omega_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}$ représente un glissement de fréquence de la raie de diffusion alors que la quantité $\Gamma_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}$ représente un élargissement de cette raie.

3°) - Profil des raies de diffusion :

L'intégration de l'expression (II,95) conduit au résultat suivant :

$$\frac{d^2 \sigma^{(\eta)}}{dE_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N (\vec{e}_{\vec{k} \mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}' \mu'})^2}{8\pi g c^4 \omega(\vec{\lambda} \sigma)} \frac{\eta}{1 - e^{-\eta \beta \hbar \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} \times$$

$$\times \left| \sum_{\vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}^{3/2}} \vec{\lambda} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{\lambda} \sigma) e^{i \vec{\lambda} \cdot \vec{j}} e^{-W_{\vec{j}}(\vec{\lambda})} \right|^2 \times$$

$$\times \frac{\omega_{\vec{k}'}^2}{\omega_{\vec{k}}^2} \frac{\Gamma_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}}{(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} + \eta \omega(\vec{\lambda} \sigma) + \Omega_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)})^2 + (\Gamma_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)})^2} \quad (\text{II}, 96)$$

Nous rappelons que $\omega_{\vec{k}}$ et $\omega_{\vec{k}'}$ sont les fréquences angulaires respectivement du photon incident et du photon diffusé. La forme des raies de diffusion est représentée par la fonction $f(\omega_{\vec{k}'})$

$$f(\omega_{\vec{k}'}) = \frac{\omega_{\vec{k}'} \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} / \pi \omega_{\vec{k}}}{\left(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} + \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) + \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \right)^2 + \left(\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \right)^2} \quad (\text{II}, 97)$$

L'intensité diffusée est maximale pour la fréquence angulaire

$$\omega_{\vec{k}'}^{(\eta)} = \sqrt{\left(\omega_{\vec{k}}^{(\eta)} \right)^2 + \left(\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \right)^2} \quad (\text{II}, 98)$$

Nous avons posé :

$$\omega_{\vec{k}}^{(\eta)} = \omega_{\vec{k}} - \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) - \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \quad (\text{II}, 99)$$

La largeur $2 \sigma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ de la raie de diffusion est donnée par l'expression :

$$2 \sigma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = 2 \sqrt{4 \omega_{\vec{k}'}^{(\eta)} \left[\omega_{\vec{k}'}^{(\eta)} - \omega_{\vec{k}}^{(\eta)} \right] - \left(\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \right)^2} \quad (\text{II}, 100)$$

Comme le coefficient d'amortissement $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ est très inférieur à $\omega_{\vec{k}}$ nous pouvons écrire :

$$\omega_{\vec{k}'}^{(\eta)} = \omega_{\vec{k}}^{(\eta)} = \omega_{\vec{k}} - \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) - \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \quad (\text{II}, 101)$$

$$2\sigma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = 2\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \quad (\text{II}, 102)$$

Il est donc évident d'après ces dernières relations que la quantité $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ est égale au déplacement par anharmonicité de la raie de diffusion et que $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ représente la demi-largeur de cette raie.

L'approximation que nous avons faite pour transformer les relations (II,98) et (II,100) en (II,101) et (II,102) est équivalente à celle qui consiste à négliger dans (II,96) les variations du rapport $\omega_{\vec{k}'} / \omega_{\vec{k}}$. Ce rapport reste en effet sensiblement égal à l'unité lorsque la fonction $f(\omega_{\vec{k}'})$ varie au voisinage de $\omega_{\vec{k}'}^{(\eta)}$ dans un domaine d'extension $2\sigma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$. Nous pouvons ainsi représenter le profil d'une raie de diffusion par la fonction de Lorentz normalisée $g(\omega_{\vec{k}'})$ telle que :

$$g(\omega_{\vec{k}'}) = \frac{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} / \pi}{\left(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} + \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) + \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \right)^2 + \left(\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} \right)^2} \quad (\text{II}, 103)$$

Nous retrouverons ce résultat au chapitre suivant lorsque nous étudierons la forme des raies de diffusion par une méthode de fonctions de Green.

Les expressions du glissement de fréquence $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ et de largeur de raie $2\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ obtenues dans le chapitre en (II,91) et (II,92) sont identiques à celles que nous établirons dans le chapitre suivant, à l'anharmonicité quartique près.

Nous remarquerons que si nous négligeons dans (II,103) les effets de l'anharmonicité nous retrouvons en accord avec l'expression (I,137)

$$g(\omega_{\vec{k}'}) = \delta(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} + \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma)) \quad (\text{II}, 104)$$

Dans les paragraphes qui vont suivre nous étudions le glissement de fréquence $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ des raies de diffusion Raman et Brillouin, puis l'élargissement $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ des raies de diffusion Raman. Les largeurs des raies de diffusion Brillouin ne seront étudiées que dans le chapitre suivant dans lequel nous rappellerons les principaux résultats relatifs à l'absorption du son dans les solides:

4° Calcul du glissement de fréquence $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ d'une raie de diffusion Raman ou Brillouin

Nous rappelons l'expression (II,91) de $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ soit :

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = - \frac{18\eta D \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}, s, s', \varepsilon, \varepsilon'} \varepsilon \varepsilon' \omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \frac{N[\varepsilon \omega(\vec{k}s)] + N[\varepsilon' \omega(\vec{k}'s')] + 1}{\varepsilon \omega(\vec{k}s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'s') - \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \quad (\text{II}, 105)$$

En supposant que les fréquences $\omega(\vec{k}, s)$ et $\omega(\vec{k}', s')$ ne dépendent que des modules de $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ nous établissons pour $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ l'expression :

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = - \frac{9\eta D V_c \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{n^2 \hbar^2 \lambda} \sum_{s, s'} \int_0^{k_0} k dk \int_{|\lambda-k|}^{\lambda+k} k' dk' \omega(k s) \omega(k' s') \times$$

$$\times \left[\frac{(\omega(k s) + \omega(k' s')) (N[\omega(k s)] + N[\omega(k' s')] + 1)}{(\omega(k s) + \omega(k' s'))^2 - \omega^2(\lambda \sigma)} - \frac{(\omega(k s) - \omega(k' s')) (N[\omega(k s)] - N[\omega(k' s')])}{(\omega(k s) - \omega(k' s'))^2 - \omega^2(\lambda \sigma)} \right]$$

$$k_0^3 = 6\pi^2 N / V_c \quad (\text{II}, 106)$$

Pour calculer $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ à partir de l'expression (II,106) nous devons considérer trois cas suivant que les phonons $(\vec{k}, s)$ et $(\vec{k}', s')$ sont des phonons optiques, des phonons acoustiques ou un phonon optique associé à un phonon acoustique. Nous ne détaillons pas les calculs; nous donnons seulement les expressions de $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ dans les deux limites de températures $T \ll \Theta$ et $T \gg \Theta$ où Θ est la température de Debye.

A- Raie de diffusion Raman: $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ est une fréquence optique.

a - A très basse température ($T \ll \Theta$) nous obtenons en appelant ω_o la fréquence moyenne des modes optiques et ω_D la fréquence de Debye ($\omega_D = K_D \Theta / \hbar$):

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = -\eta \frac{5ND\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2} \left[8\omega_o(g-1) \left(5g-4-20\left(\frac{\omega_D}{\omega_o}\right)^4 \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \right) + 3\omega_D \left(1 + 500\left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \right) \right] \quad (\text{II}, 107)$$

b - A très haute température ($T \gg \Theta$) nous avons:

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = -\eta \frac{ND\omega(\vec{\lambda}\sigma)K_B T}{\hbar^3} \left[81(g-1)(4g-1) + 200 \right] \quad (\text{II}, 108)$$

B- Raie de diffusion Brillouin: $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ est une fréquence acoustique.

a - A très basse température nous avons:

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = -\eta \frac{ND\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2} \left[81\omega_o(g-1)(2g-1) + 120\omega_D \left(1 + 40\left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \right) \right] \quad (\text{II}, 109)$$

b - A très haute température nous obtenons:

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)} = -\eta \frac{324ND\omega(\vec{\lambda}\sigma)K_B T}{\hbar^3} (g^2 + 6g - 4) \quad (\text{II}, 110)$$

5° Calcul de la largeur $2\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}$ d'une raie de diffusion Raman.

D'après la formule (II,92) nous obtenons, en sommant sur toutes les valeurs possibles de ε et ε' compatibles avec η , l'expression générale:

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{gDV_c\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{2\pi\hbar^2\lambda} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \int_0^{\vec{k}_o} \int_0^{\vec{k}+\vec{k}'} \frac{d\vec{k}}{|\vec{\lambda}-\vec{k}|} \left[N[\omega(\vec{k})] + N[\omega(\vec{k}')] + 1 \right] \times$$

$$\left[\left(\omega(\vec{k}) + \omega(\vec{k}') - \omega(\vec{\lambda}\sigma) \right) + \left(N[\omega(\vec{k})] - N[\omega(\vec{k}')] \right) \right] \left(\delta(\omega(\vec{k}) - \omega(\vec{k}') + \omega(\vec{\lambda}\sigma)) - \delta(\omega(\vec{k}) - \omega(\vec{k}') - \omega(\vec{\lambda}\sigma)) \right) \right] \quad (\text{II}, 111)$$

Le mode optique ($\vec{\lambda}\sigma$) se trouve au dessus de tous les modes acoustiques, sauf dans des cas exceptionnels ou en des points particuliers des branches de dispersion qui se situent près des frontières de la zone de Brillouin. Ces considérations ainsi que la condition de conservation de l'énergie

dans les processus d'interaction entre les trois phonons ($\vec{\lambda}\sigma$) ($\vec{k}s$) et ($\vec{k}'s'$) permettent d'éliminer les processus décrits par les équations

$$a + o \not\rightarrow a \qquad o + o \not\rightarrow a \qquad (\text{II}, 112)$$

où les lettres a et o signifient respectivement mode acoustique et mode optique. De plus, comme le montre Ziman(14), la vitesse de groupe des modes acoustiques étant très supérieure à celle des modes optiques, les processus du type $a + o \not\rightarrow o$ sont interdits par extension de la règle de sélection qui établit que le phonon créé doit se trouver sur une branche de dispersion supérieure à l'une au moins des deux autres branches.

Les seuls processus possibles sont donc décrits par l'équation

$$a + a \rightleftharpoons o \qquad (\text{II}, 113)$$

Nous avons ainsi en appelant v_a et $v_{a'}$ les vitesses de groupe des phonons ($\vec{k}s$) et ($\vec{k}'s'$) :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{9DV_c\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{2\pi\hbar^2\lambda} \sum_{s,s'} \int_0^{v_a k_0} \frac{\omega^2}{v_a^2} d\omega \int_{v_{a'}|\lambda-k|}^{v_{a'}(\lambda+k)} \frac{\omega'^2}{v_{a'}^2} d\omega' [N(\omega) + N(\omega') + 1] \delta(\omega + \omega' - \omega(\vec{\lambda}\sigma)) \quad (\text{II}, 114)$$

Lorsque ω est inférieure à $v_a \lambda$ l'intégration sur ω' n'apporte une contribution non nulle que si nous avons :

$$v_{a'}(\lambda - k) < \omega(\vec{\lambda}\sigma) - \omega < v_{a'}(\lambda + k)$$

Cette condition est impossible à réaliser puisque $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ est de l'ordre de $10^{13} \text{ rad sec}^{-1}$ et ω ou $v_{a'}(\lambda + k)$ de l'ordre de $10^{10} \text{ rad sec}^{-1}$ ($v_a \sim v_{a'} \sim 10^5 \text{ cm/s}$, $\lambda \sim k \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). D'où :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{9DV_c\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{2\pi\hbar^2\lambda} \sum_{s,s'} \frac{1}{v_a^2 v_{a'}^2} \int_{v_a \lambda}^{v_a k_0} (\omega(\vec{\lambda}\sigma) - \omega)^2 \omega^2 [N(\omega) + N(\omega(\vec{\lambda}\sigma) - \omega) + 1] d\omega \quad (\text{II}, 115)$$

avec la condition

$$\omega(\vec{\lambda}\sigma) - v_{a'}\lambda < \omega \left(1 + \frac{v_{a'}}{v_a}\right) < \omega(\vec{\lambda}\sigma) + v_{a'}\lambda \quad (\text{II}, 116)$$

Comme $v_a \lambda$ est très inférieur à $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ cette condition permet d'écrire :

$$\omega \sim \omega(\vec{\lambda}\sigma) / \left(1 + \frac{v_{a'}}{v_a}\right) \quad (\text{II}, 117)$$

Comme nous avons en outre les inégalités :

$$v_a \lambda < \omega < v_a k_0 \quad (\text{II}, 118)$$

Nous devons avoir la condition :

$$\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{1 + \frac{v_{\lambda'}}{v_{\lambda}}} < v_{\lambda} k. \quad (\text{II}, 119)$$

Dans le cas d'un réseau cristallin linéaire biatomique il est facile d'interpréter la signification de cette condition; en appelant M et m les masses des particules constituant la maille cristalline la condition (II,119) est réalisée pour

$$M \lesssim 3m$$

Si les masse M et m sont voisines, les fréquences optiques sont du même ordre de grandeur que les fréquence acoustiques maximales si bien que la relation de conservation

$$\omega + \omega' = \omega(\vec{\lambda}\sigma)$$

peut- être vérifiée. Nous obtenons ainsi :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{9DV_c \omega^5(\vec{\lambda}\sigma)}{\pi \hbar^2} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{v_{\lambda} v_{\lambda'}}{(v_{\lambda} + v_{\lambda'})^5} \left[N\left(\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{1 + \frac{v_{\lambda'}}{v_{\lambda}}}\right) + N\left(\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{1 + \frac{v_{\lambda}}{v_{\lambda'}}}\right) + 1 \right] \quad (\text{II}, 120)$$

soit encore par un jeu de sommations :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{9DV_c \omega^5(\vec{\lambda}\sigma)}{\pi \hbar^2} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{v_{\lambda} v_{\lambda'}}{(v_{\lambda} + v_{\lambda'})^5} \left[2 N\left(\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{1 + \frac{v_{\lambda'}}{v_{\lambda}}}\right) + 1 \right] \quad (\text{II}, 121)$$

- à très basse température ($k_B T \ll \hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma) / (1 + \frac{v_{\lambda'}}{v_{\lambda}})$)

est négligeable devant 1 et nous avons:

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{9DV_c \omega^5(\vec{\lambda}\sigma)}{\pi \hbar^2} \left[\frac{1}{32} \left(\frac{4}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) + \frac{4 v_T v_L}{(v_T + v_L)^5} \right] \quad (\text{II}, 122)$$

Les quantités v_T et v_L sont respectivement les vitesses des ondes sonores transversales et longitudinales dans le cristal. Si ces vitesses sont très voisines nous obtenons :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{243\pi}{16} \frac{ND \omega^5(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2 \omega_D^3} \quad (\text{II}, 123)$$

où ω_D est la fréquence de Debye du cristal.

- à haute température ($k_B T \gg \hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma) / (1 + \frac{v_{\lambda'}}{v_{\lambda}})$) nous obtenons :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{18DV_c \omega^4(\vec{\lambda}\sigma) k_B T}{\pi \hbar^3} \left[\frac{1}{16} \left(\frac{4}{v_T^3} + \frac{1}{v_L^3} \right) + \frac{2}{(v_L + v_T)^3} \right] \quad (\text{II}, 124)$$

Dans le cas où ν_T et ν_L sont très voisines nous avons :

$$\Gamma_{\lambda\sigma}^2 = \frac{243\pi}{4} \frac{ND \omega^4(\lambda\sigma) K_B T}{\hbar^3 \omega_D^3} \quad (\text{II}, 125)$$

6° Evaluation numérique de $\Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}$ et $\Gamma_{\lambda\sigma}^2$.

Pour avoir un ordre de grandeur des déplacements et des largeurs de raies spectrales nous devons calculer la quantité D définie par la relation (II,88) :

$$D = \frac{|b(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_s, \varepsilon'' \vec{k}''_s)|^2}{\omega^2(\vec{k}_s) \omega^4(\vec{k}'_s) \omega^2(\vec{k}''_s)} \quad (\text{II}, 126)$$

Leibfried et Ludwig (14) ont montré que dans cette expression les $\omega(\vec{k}_s)$ peuvent être remplacées par leur moyenne $\overline{\omega^2}$ prise sur le spectre de fréquences du cristal. Le numérateur et le dénominateur de D peuvent donc être considérés séparément. Nous avons ainsi d'après la définition (II,12) :

$$|b(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_s, \varepsilon'' \vec{k}''_s)|^2 = \frac{\hbar^3}{288 N g^3} \sum_{\substack{\vec{j}, \vec{j}', \vec{j}'' \\ \alpha, \alpha', \alpha''}} \frac{|B_{\vec{j}\vec{j}'\vec{j}''}^{0\vec{m},\vec{m}''}|^2}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'} M_{\vec{j}''}} |v_{\vec{j}\alpha}(\vec{k}_s)|^2 |v_{\vec{j}'\alpha'}(\vec{k}'_s)|^2 |v_{\vec{j}''\alpha''}(\vec{k}''_s)|^2 \quad (\text{II}, 127)$$

Si nous ne considérons que des interactions entre premiers voisins seulement nous trouvons dans le cas d'un cristal cubique biatomique :

$$ND = \frac{45 \hbar^3 \gamma^2}{4 M a_0^2 \omega_D^2} \quad (\text{II}, 128)$$

γ est la constante de Grüneisen du cristal (13)(14)(15), M est la masse d'une maille cristalline, a_0 le paramètre cristallin; ω_D est la fréquence de Debye du cristal. Pour le chlorure de sodium le calcul donne :

$$ND = 0,075 \cdot 10^{11} \hbar^3 \text{ erg}^2 \text{ sec}^3 \quad (\text{II}, 129)$$

Ludwig et Leibfried (14) signalent la valeur de $0,08 \cdot 10^{11} \hbar^3 \text{ erg}^2 \text{ sec}^3$ pour cette quantité.

A - Evaluation numérique de $\Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}$

Nous trouvons, sans donner les détails des calculs, que $\Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}$ est en valeur absolue de l'ordre de quelques cm^{-1} pour les raies Raman et de quelques millièmes de cm^{-1} pour les raies Brillouin.

D'après les formules que nous avons établies nous voyons que $|\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(n)}|$ est une fonction croissante de la température. La quantité $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(n)}$ représente une correction à la valeur $\omega_0(\vec{\lambda}\sigma)$ de la fréquence du mode de vibration ($\vec{\lambda}\sigma$) déduite de la théorie harmonique. En réalité la fréquence $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ que l'on peut mesurer à partir des résultats expérimentaux est la fréquence renormalisée :

$$\omega(\vec{\lambda}\sigma) = \omega_0(\vec{\lambda}\sigma) - |\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}| \quad (\text{II}, 130)$$

Nous voyons ainsi que $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ dépend de la température par l'intermédiaire de $|\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}|$ et que seules sont mesurables les variations en fonction de la température de $|\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}|$. D'après l'expression (II, 130) $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ est une fonction décroissante de la température. Ce résultat est effectivement confirmé par les conclusions que l'on peut déduire des travaux publiés par Ludwig et Leibfried(14) dans leur article sur l'anharmonicité, relatifs aux variations en fonction de la température des constantes élastiques d'une cristal. Une étude sur le déplacement des bandes dans l'infra-rouge en fonction de la température permet d'aboutir à la même conclusion (16).

B - Evaluation numérique de la demi-largeur $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}$ d'une raie

Raman

- A basse température nous avons d'après (II, 123) et (II, 128):

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = \frac{243 \times 45}{64} \frac{\hbar \pi \gamma^2}{M a_0^2} \left(\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\omega_D} \right)^5 \quad (\text{II}, 131)$$

Si nous prenons les constantes de ClNa:

$$\begin{aligned} a_0 &= 5,63 \cdot 10^{-8} \text{ cm} & \omega(\vec{\lambda}\sigma) &= \pi \cdot 10^{13} \text{ rad sec}^{-1} \\ M &= 39 \cdot 10^{-23} \text{ g} & \omega_D &= 4,14 \cdot 10^{13} \text{ rad sec}^{-1} \\ \gamma &= 1,63 \end{aligned}$$

Nous trouvons :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = 1,5 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{II}, 132)$$

- A toute température $\Gamma_{\lambda\sigma}^{\rightarrow}$ est donnée par l'expression ;

$$\Gamma_{\lambda\sigma}^{\rightarrow} = \frac{243 \times 45}{64} \frac{\pi \hbar \gamma^2}{M a_0^2} \left(\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\omega_D} \right)^5 \left[1 + \frac{2}{e^{\frac{\hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{2 K_B T}} - 1} \right] \quad (\text{II}, 133)$$

Pour une température de 300°K nous trouvons que $\Gamma_{\lambda\sigma}^{\rightarrow}$ est égale à 7 cm⁻¹.

- A très haute température nous tirons de la formule précédente :

$$\Gamma_{\lambda\sigma}^{\rightarrow} = \frac{243 \times 45}{16} \frac{\pi \hbar \gamma^2}{M a_0^2} \left(\frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\omega_D} \right)^4 \frac{T}{\Theta}, \quad \Theta = \frac{\hbar \omega_D}{K_B} \quad (\text{II}, 134)$$

Les valeurs que nous obtenons sont en bon accord avec les mesures expérimentales de largeurs de raies(17)(18).

C H A P I T R E I I I

=====

ETUDE DE LA FORME DES RAIES DE DIFFUSION PAR LA METHODE DES FONCTIONS

DE GREEN

Dans ce chapitre nous analysons la forme des raies diffusées par un cristal lorsque l'on introduit dans l'hamiltonien de vibration le terme quartique V_4 de l'énergie anharmonique en plus du terme cubique V_3 . Nous ne calculerons pas les effets de V_4 dont nous ne donnerons que les expressions formelles. Le terme V_4 apporte à l'élargissement et au déplacement des raies Raman une contribution faible comparée à celle de V_3 mais qui, à haute température, peut devenir non négligeable (1), les effets de V_3 demeurant cependant prépondérants. Dans le processus d'élargissement des raies Brillouin, V_4 peut jouer un rôle relativement important lorsque le phonon Brillouin est longitudinal. En effet, comme l'ont montré Landau et Rumer (17) l'anharmonicité cubique V_3 seule, aux ordres de perturbation les plus bas, ne peut rendre compte de l'atténuation dans un cristal d'une onde hypersonore longitudinale. Ces auteurs ont suggéré pour expliquer l'atténuation d'une onde longitudinale la participation dans le processus de plus de trois phonons et donc l'inclusion dans l'hamiltonien du terme V_4 .

Plus récemment, des auteurs tel que Kwok (18), Gurevich et Shklovskii (21) montrent que ce processus est l'interaction de trois phonons longitudinaux de vecteurs d'onde parallèles et soulignent l'importance de la durée de vie finie des phonons longitudinaux thermiques due aux anharmonicités V_3 et V_4 .

A la fin de ce chapitre nous étudierons particulièrement les largeurs des raies Brillouin et nous établirons les principaux résultats trouvés par les auteurs cités. Pour calculer les sections efficaces de diffusion nous utilisons une méthode de fonctions de Green retardées, à deux temps réels et dépendant de la température. Dans un premier paragraphe nous rappelons quelques définitions et propriétés des fonctions de Green.

I - Définitions et propriétés des fonctions de Green en thermodynamique statistique (2)(3)(4).

Les méthodes actuelles de la théorie des champs s'appliquent à la physique statistique et ont contribué à son développement, surtout dans le domaine des processus irréversibles. En effet, les problèmes fondamentaux qui se posent en théorie des champs et en physique statistique sont identiques. Le problème d'une particule en interaction avec un champ ou celui d'un système de champs en interaction se formule en termes de seconde quantification, exactement comme en mécanique statistique le problème général d'un système de particules en interaction. Mais les systèmes étudiés par la mécanique statistique se caractérisent par le très grand nombre des particules qui les constituent. Aussi seules sont recherchées en mécanique statistique les propriétés asymptotiques d'un système de particules : on fait tendre vers l'infini le nombre N de particules et le volume V du système en conservant constant et fini le rapport N/V (limite thermodynamique). Ce problème de limite a introduit des difficultés, particulièrement dans l'application de la théorie des perturbations à la mécanique statistique. Ces difficultés ont été résolues par la création d'une théorie de perturbations pour les grands systèmes, basée essentiellement sur des développements en diagrammes connexes. Cette théorie a été développée à température nulle par Van Hove (5) Goldstone (6) et Hugenholtz (7) et à température quelconque par Dyson (8), Bloch et De Dominicis (9).

L'une des méthodes les plus efficaces de la théorie quantique des champs est la méthode des fonctions de Green, utilisée dans l'étude des propriétés de champs en interaction. Cette méthode permet de traiter certains problèmes de mécanique statistique sans rencontrer de difficulté dans l'application de la théorie des perturbations aux grands systèmes. Les représentations spectrales des fonctions de corrélation temporelle et des fonctions de Green retardées sont utilisées en mécanique statistique dans la théorie des fluctuations et des processus irréversibles (10).

L'étude de l'interaction d'un rayonnement lumineux avec un cristal anharmonique équivaut à l'étude d'un système de bosons, photons et phonons, en interaction ; le formalisme des fonctions de Green peut donc s'appliquer à ce problème. Nous utiliserons les fonctions de Green retardées ou avancées, à deux temps réels et dépendant de la température, qui, contrairement aux fonctions de Green causales, ont la propriété de pouvoir être prolongées analytiquement dans le plan complexe de l'énergie.

1°) - Définition des fonctions de Green causales, retardées et avancées.

Les fonctions de Green de la mécanique statistique sont la généralisation des fonctions de corrélation. Comme en théorie quantique des champs, nous pouvons définir plusieurs sortes de fonctions de Green : la fonction de Green causale, à deux temps réels $G_c(t, t')$,

les fonctions de Green retardée et avancée, respectivement $G_r(t, t')$ et $G_a(t, t')$. Nous avons par définition :

$$G_c(t, t') = \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_c = -i \langle \mathcal{C} A(t) B(t') \rangle \quad (\text{III}, 1)$$

$$G_r(t, t') = \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_r = -i \theta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (\text{III}, 2)$$

$$G_a(t, t') = \langle\langle A(t) ; B(t') \rangle\rangle_a = i \theta(t' - t) \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (\text{III}, 3)$$

Dans ces expressions la mise entre crochets $\langle \dots \rangle$ indique une moyenne prise sur un ensemble canonique ; en appelant ρ l'opérateur densité nous avons :

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr } e^{-\beta H}} \quad \beta = 1/K_B T \quad (\text{III}, 4)$$

$$\langle A \rangle = \text{Tr } \rho A \quad (\text{III}, 5)$$

L'opérateur H est un hamiltonien indépendant du temps ; K_B est la constante de Boltzmann.

$A(t)$ et $B(t')$ sont les représentations d'Heisenberg des opérateurs A et B :

$$A(t) = e^{i \frac{H}{\hbar} t} A e^{-i \frac{H}{\hbar} t} \quad (\text{III}, 6)$$

D'une façon générale, $[A(t), B(t')]$ représente un commutateur si A et B sont des opérateurs de bosons et un anticommutateur si A et B sont des opérateurs de fermions. Nous ne considérerons que le cas où A et B sont des opérateurs de bosons.

$\mathcal{C}$ est un opérateur d'ordre chronologique que nous définissons par la relation :

$$\mathcal{C} A(t) B(t') = \theta(t-t') A(t) B(t') + \theta(t'-t) B(t') A(t) \quad (\text{III}, 7)$$

avec :

$$\begin{aligned} \theta(t) &= 1 & t > 0 \\ \theta(t) &= 0 & t < 0 \end{aligned} \quad (\text{III}, 8)$$

En utilisant les définitions (III,7) et (III,8) nous pouvons écrire :

$$G_c(t, t') = -i \theta(t-t') \langle A(t) B(t') \rangle - i \theta(t'-t) \langle B(t') A(t) \rangle \quad (\text{III}, 9)$$

$$G_r(t, t') = -i \theta(t-t') \left(\langle A(t) B(t') \rangle - \langle B(t') A(t) \rangle \right) \quad (\text{III}, 10)$$

$$G_a(t, t') = i \theta(t'-t) \left(\langle A(t) B(t') \rangle - \langle B(t') A(t) \rangle \right) \quad (\text{III}, 11)$$

Nous devons remarquer que, lorsque les instants sont les mêmes $t = t'$, les fonctions de Green (III,9- 10 - 11) ne sont pas définies à cause de la fonction discontinue $\theta(t, t')$. Cette indétermination est bien connue en théorie quantique des champs. D'après les définitions que nous avons données, les fonctions de Green de la statistique ne diffèrent des fonctions de Green de la théorie des champs (11) que dans les opérations de moyenne : en théorie des champs les moyennes sont prises sur le vide alors qu'en statistique elles sont prises sur un ensemble canonique. Les fonctions de Green de la statistique dépendent donc non seulement du temps mais aussi de la température. Il est évident que, lorsque la température tend vers zéro, les fonctions de Green de la statistique s'identifient aux fonctions de Green de la théorie des champs.

Nous remarquons également en tenant compte de (III,4) (III,5) et (III,6) que si le système de particules est en équilibre

statistique les fonctions de Green $G_c(t, t')$, $G_r(t, t')$ et $G_a(t, t')$ ne dépendent que de la différence des temps $t - t'$. Nous pouvons, par exemple, écrire pour $G_r(t, t')$:

$$G_r(t, t') = -i \theta(t - t') \left[\frac{\text{Tr} e^{-\beta H} e^{i \frac{H}{\hbar} t} A e^{-i \frac{H}{\hbar} (t - t')} B e^{-i \frac{H}{\hbar} t'}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} - \frac{\text{Tr} e^{-\beta H} e^{i \frac{H}{\hbar} t'} B e^{-i \frac{H}{\hbar} (t - t')} A e^{-i \frac{H}{\hbar} t}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} \right] \quad (\text{III}, 12)$$

En utilisant la propriété d'invariance de la trace dans les permutations circulaires des opérateurs nous obtenons :

$$G_r(t, t') = -i \theta(t - t') \left(\langle A(t - t') B(0) \rangle - \langle B(0) A(t - t') \rangle \right) \quad (\text{III}, 13)$$

2°) - Equations d'évolution des fonctions de Green.

Si nous différencions par rapport au temps t une fonction de Green $G(t, t')$ nous obtenons :

$$i \hbar \frac{dG}{dt} = i \hbar \frac{d}{dt} \ll A; B \gg = \hbar \frac{d\theta(t - t')}{dt} \langle [A(t), B(t')] \rangle + i \hbar \ll \frac{dA(t)}{dt}, B(t') \gg \quad (\text{III}, 14)$$

Nous avons :

$$i \hbar \frac{dA(t)}{dt} = [A(t), H] \quad (\text{III}, 15)$$

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt' \quad (\text{III}, 16)$$

L'équation (III, 14) s'écrit ainsi :

$$i\hbar \frac{dG}{dt} = \hbar \delta(t-t') \langle [A(t), B(t)] \rangle + \ll A(t)H - H A(t); B(t') \gg \quad (\text{III}, 17)$$

La fonction de Green qui apparaît dans le membre de droite de l'équation (III,17) est d'un ordre supérieur à celui de la fonction de Green initiale $G(t, t')$. Nous pouvons différentier autant de fois que nous voulons la fonction de Green $G(t, t')$; nous obtenons ainsi un système d'équations couplées. Ce système est exact et équivaut à la seule équation (III,17). Mais si l'hamiltonien H contient un terme de perturbation, l'ordre de différentiation de la fonction $G(t, t')$ coïncide avec l'ordre d'approximation dans cette perturbation : pour effectuer un calcul au deuxième ordre dans cette perturbation il suffit de dériver deux fois la fonction de Green $G(t, t')$.

Les fonctions de Green qui apparaissent successivement dans les membres de droite des équations différentielles apportent, à mesure que croît l'ordre de différentiation, des contributions de plus en plus faibles et contiennent des informations de moins en moins importantes sur le système. Il est alors possible, moyennant certaines hypothèses et des approximations propres au système considéré, d'établir que la dernière fonction de Green est proportionnelle à la fonction de Green initiale $G(t, t')$. Le système se réduit ainsi à un ensemble d'équations, que nous pouvons résoudre.

3°) - Fonctions de corrélation temporelle.

Les fonctions de corrélation de deux opérateurs A et B sont les moyennes d'ensemble

$$\mathcal{F}_{BA}(t', t') = \langle B(t') A(t) \rangle \quad \mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle A(t) B(t') \rangle \quad (\text{III}, 18)$$

$A(t)$ et $B(t')$ sont les représentations d'Heisenberg de A et B.

Si le système est en équilibre statistique les fonctions de corrélation ne dépendent que de $t-t'$. Contrairement aux fonctions de Green, $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$ et $\mathcal{F}_{AB}(t-t')$ sont définies pour $t = t'$:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{BA}(0) &= \langle B(t) A(t) \rangle = \langle B(0) A(0) \rangle \\ \mathcal{F}_{AB}(0) &= \langle A(t) B(t) \rangle = \langle A(0) B(0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III}, 19)$$

Les équations d'évolution des fonctions de corrélation s'écrivent :

$$i \hbar \frac{d}{dt} \mathcal{F}_{BA} = \langle B(t') (A(t) H - HA(t)) \rangle \quad (\text{III}, 20)$$

$$i \hbar \frac{d}{dt} \mathcal{F}_{AB} = \langle (A(t) H - HA(t)) B(t') \rangle \quad (\text{III}, 21)$$

Les fonctions de corrélation peuvent être calculées directement en résolvant les équations (III,20) ou (III,21) et en leur appliquant ensuite des conditions aux limites, ou indirectement en évaluant des fonctions de Green. La seconde méthode est considérablement plus simple puisque les conditions aux limites sont naturellement introduites par l'utilisation de théorèmes spectraux.

4°) - Représentations spectrales des fonctions de corrélation.

Soient $|n\rangle$ et E_n les vecteurs propres et les valeurs propres de l'hamiltonien H , et soit $Z = \text{Tr } e^{-\beta H}$ la fonction de partition du système. Nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{BA}(t-t') &= \langle B(t') A(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \langle n | B(t') A(t) | n \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | B(t') | m \rangle \langle m | A(t) | n \rangle \\ \mathcal{F}_{BA}(t-t') &= \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | B | m \rangle \langle m | A | n \rangle e^{-i \frac{E_n - E_m}{\hbar} (t-t')} \quad (\text{III}, 22) \end{aligned}$$

soit :

$$\mathcal{F}_{BA}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$

Nous avons introduit la notation :

$$J(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_m} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle \delta\left(\omega - \frac{E_m - E_n}{\hbar}\right) \quad (\text{III}, 23)$$

Nous établissons également les écritures suivantes :

$$\mathcal{F}_{AB}^\dagger(t-t') = \langle A(t) B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_n} \langle n | A | m \rangle \langle m | B | n \rangle e^{i \frac{E_n - E_m}{\hbar} (t-t')}$$

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle e^{-\beta(E_n - E_m)} e^{i \frac{E_n - E_m}{\hbar}(t-t')} \quad (\text{III}, 24)$$

En écrivant :

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} J'(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$

nous trouvons :

$$J'(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{nm} e^{-\beta E_m} \langle n|A|m\rangle \langle m|B|n\rangle e^{-\beta(E_n - E_m)} \delta\left(\omega - \frac{E_n - E_m}{\hbar}\right) \quad (\text{III}, 25)$$

Soit en comparant cette dernière expression à l'expression (III, 23) :

$$J'(\omega) = J(\omega) e^{\beta \hbar \omega} \quad (\text{III}, 26)$$

Nous obtenons donc en résumé :

$$\mathcal{F}_{BA}(t-t') = \langle B(t')A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{III}, 27)$$

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = \langle A(t)B(t') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta \hbar \omega} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{III}, 28)$$

Ces deux équations constituent les représentations spectrales des fonctions de corrélation ; $J(\omega)$ est, par définition, l'intensité spectrale de la fonction $\mathcal{F}_{BA}(t)$. Remarquons que $\mathcal{F}_{AB}(t-t')$ s'obtient facilement à partir de $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$ en substi-

tuant dans cette dernière $t-t' + i\beta h$ à $t-t'$; nous pouvons écrire :

$$\langle A(t) B(0) \rangle = \langle B(0) A(t + i\beta h) \rangle \quad (\text{III}, 29)$$

5°) - Représentations spectrales des fonctions de Green retardées et avancées.

Les représentations spectrales des fonctions de Green $G_r(t)$ et $G_a(t)$ s'obtiennent facilement à partir des représentations spectrales des fonctions de corrélation. En effet, soit $G_r(\Omega)$ la transformée de Fourier de la fonction $G_r(t-t')$:

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\Omega) e^{-i\Omega(t-t')} d\Omega \quad (\text{III}, 30)$$

$$G_r(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(t) e^{i\Omega t} dt \quad (\text{III}, 31)$$

En remplaçant dans (III,31) $G_r(t)$ par l'expression (II,10) il vient :

$$G_r(\Omega) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\Omega(t-t')} \theta(t-t') \left(\langle A(t) B(t') \rangle - \langle B(t') A(t) \rangle \right) \quad (\text{III}, 32)$$

Soit, d'après les définitions (III,18) des fonctions de corrélation :

$$G_r(\Omega) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\Omega(t-t')} \theta(t-t') \left[\mathcal{F}_{AB}(t-t') - \mathcal{F}_{BA}(t-t') \right] \quad (\text{III}, 33)$$

En utilisant les représentations spectrales (III,27) et (III,28) des fonctions de corrélation nous obtenons :

$$G_n(\Omega) = \frac{1}{2i\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i(\Omega - \omega)t} \quad (\text{III}, 34)$$

La fonction d'Heaviside $\theta(t)$ peut s'écrire :

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t e^{\varepsilon t'} \delta(t') dt' \quad \varepsilon \rightarrow 0 \quad (\varepsilon > 0)$$

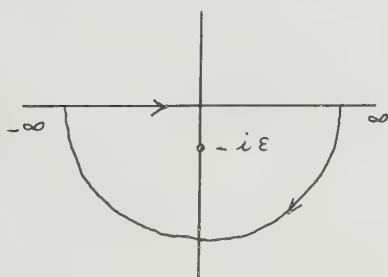
En remplaçant $\delta(t)$ par :

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixt} dx$$

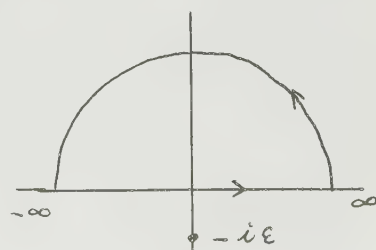
$\theta(t)$ s'écrit sous une forme intégrale :

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ixt}}{x + i\varepsilon} dx \quad (\text{III}, 35)$$

Il est facile de vérifier que la fonction (III,35) possède les propriétés de la fonction discontinue $\theta(t)$. En considérant x comme une variable complexe l'intégrale (III,35) doit être évaluée sur le contour décrit par la figure 1 :



$t > 0$



$t < 0$

Figure 1.

L'intégrande de (III,35) a un pôle dans le demi-plan inférieur pour $x = -i\varepsilon$. Lorsque t est positif, le contour se trouve dans le demi-plan inférieur et l'intégrale est égale à 1. Mais, si t est négatif, le contour se trouve dans le demi-plan supérieur et l'intégrale est nulle.

En utilisant l'expression (III,35) de $\theta(t)$ nous obtenons :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i(\Omega - \omega)t} = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{\Omega - \omega + i\varepsilon} \quad (\text{III}, 36)$$

La transformée de Fourier $G_r(\Omega)$ de la fonction de Green $G_r(t)$ a pour expression :

$$G_r(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \frac{d\omega}{\Omega - \omega + i\varepsilon} \quad (\text{III}, 37)$$

Un calcul analogue montre que la transformée de Fourier $G_a(\Omega)$ de la fonction de Green avancée $G_a(t)$ s'écrit :

$$G_a(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \frac{d\omega}{\Omega - \omega - i\varepsilon} \quad (\text{III}, 38)$$

Les équations (III,37) et (III,38) constituent l'équation unique :

$$G(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \frac{d\omega}{\Omega - \omega \pm i\varepsilon} \quad (\text{III}, 39)$$

Si nous supposons désormais que Ω est complexe nous avons la relation :

$$G(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \frac{d\omega}{\Omega - \omega} = \begin{cases} G_r(\Omega), \text{Im } \Omega > 0 \\ G_a(\Omega), \text{Im } \Omega < 0 \end{cases} \quad (\text{III}, 40)$$

La fonction $G(\Omega)$ est ainsi une fonction analytique dans le plan complexe avec une singularité sur l'axe réel. L'analyticité de la fonction $G(\Omega)$ a été démontrée par Bogolyubov et Parasyuk dans une théorie de relation de dispersion (12).

A partir de l'expression (III, 40) de $G(\Omega)$ nous établissons la relation :

$$G(\Omega + i\varepsilon) - G(\Omega - i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \left(\frac{1}{\Omega - \omega + i\varepsilon} - \frac{1}{\Omega - \omega - i\varepsilon} \right) \quad (\text{III}, 41)$$

En utilisant la représentation de la distribution de Dirac

$\delta(x)$

$$\delta(x) = \frac{1}{2i\pi} \left(\frac{1}{x - i\varepsilon} - \frac{1}{x + i\varepsilon} \right) \quad (\text{III}, 42)$$

nous trouvons la relation fondamentale :

$$G(\omega + i\varepsilon) - G(\omega - i\varepsilon) = -i J(\omega) (e^{\beta \hbar \omega} - 1) \quad (\text{III}, 43)$$

L'intensité spectrale $J(\omega)$ est donc directement liée à la discontinuité de la fonction $G(\Omega)$. En remplaçant dans les équations (III,27) et (III,28) $J(\omega)$ par son expression tirée de (III,43) nous obtenons :

$$\mathcal{F}_{BA}(t-t') = \langle B(t') A(t) \rangle = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega+i\varepsilon) - G(\omega-i\varepsilon)}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{III},44)$$

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = \langle A(t) B(t') \rangle = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(\omega+i\varepsilon) - G(\omega-i\varepsilon)}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (\text{III},45)$$

6°) - Relations de dispersion.

Pour établir ces relations de dispersion nous devons utiliser l'identité :

$$\frac{1}{\Omega - \omega \pm i\varepsilon} = P \frac{1}{\Omega - \omega} \mp i\pi \delta(\Omega - \omega) \quad (\text{III},46)$$

où ε tend vers zéro par valeurs positives et où P signifie que l'on prend la valeur principale de l'intégrale au sens de Cauchy. La quantité $\Omega - \omega$ est réelle. En appliquant l'identité (III,46) au calcul de $G_r(\Omega)$ et $G_a(\Omega)$ données par (III,37) et (III,38) nous trouvons :

$$G_r(\Omega) = \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta \hbar \omega} - 1) J(\omega) \frac{d\omega}{\Omega - \omega} - \frac{i}{2} (e^{\beta \hbar \Omega} - 1) J(\Omega) \quad (\text{III}, 47)$$

$$G_a(\Omega) = \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta \hbar \omega} - 1) J(\omega) \frac{d\omega}{\Omega - \omega} + \frac{i}{2} (e^{\beta \hbar \Omega} - 1) J(\Omega) \quad (\text{III}, 48)$$

d'où les relations de dispersion suivantes :

$$\text{Re } G_r(\Omega) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } G_r(\omega)}{\omega - \Omega} d\omega \quad (\text{III}, 49)$$

$$\text{Re } G_a(\Omega) = - \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im } G_a(\omega)}{\omega - \Omega} d\omega \quad (\text{III}, 50)$$

II - Calcul des sections efficaces de diffusion. Etude de la forme des raies spectrales.

Dans ce paragraphe nous appliquons la méthode des fonctions de Green au calcul des sections efficaces de diffusion Brillouin et Raman à haute température. Nous en déduisons la forme des raies spectrales dont nous donnons les expressions de la largeur et du glissement en fonction des paramètres cristallins et de la température.

Pour les raisons exprimées dans le paragraphe précédent, nous n'utiliserons que les fonctions de Green retardées ou avancées. Nous établissons pour ces fonctions de Green une chaîne d'équations d'évolution que nous découplons à l'aide d'une approximation, et que nous résolvons par inversion de Fourier.

1°) - Fonction de Green associée à la section différentielle de diffusion.

Nous rappelons l'expression de la section différentielle de diffusion Brillouin et Raman par unité d'énergie diffusée et par unité d'angle solide :

$$\frac{d^2\sigma^{(\eta)}}{dE_{\vec{k}'} d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N\omega_{\vec{k}'} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2}{16\pi\omega_{\vec{k}} g c^4 \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \left| \sum_{\vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}^{3/2}} e^{i\vec{\lambda}\cdot\vec{j}} e^{-W_{\vec{j}}(\vec{\lambda})} \vec{\lambda} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{\lambda}\sigma) \right|^2 \times$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[-i(\omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}'})t] \langle a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}(t) \rangle \quad (\text{III}, 51)$$

Dans cette expression $\omega_{\vec{k}}$ et $\omega_{\vec{k}'}$ sont les pulsations des photons, respectivement incident et diffusé. Le phonon mis en jeu dans le processus de diffusion a la fréquence angulaire $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$; $\vec{\lambda}$ est son vecteur de propagation ; σ repère la branche de dispersion à laquelle il appartient. Nous savons que $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}$ est l'opérateur de création ou d'annihilation de ce phonon suivant que η est

égal à +1 ou à -1. Nous avons :

$$a_{\lambda\sigma}^{\eta}(t) = e^{i \frac{H}{\hbar} t} a_{\lambda\sigma}^{\eta} e^{-i \frac{H}{\hbar} t} \quad (\text{III}, 52)$$

$$\langle a_{\lambda\sigma}^{-\eta} a_{\lambda\sigma}^{\eta}(t) \rangle = \text{Tr} \rho a_{\lambda\sigma}^{-\eta} a_{\lambda\sigma}^{\eta}(t) \quad (\text{III}, 53)$$

$$\rho = \frac{e^{-\beta H}}{\text{Tr} e^{-\beta H}} \quad (\text{III}, 54)$$

avec :

$$H = H_0 + V_3 + V_4 \quad (\text{III}, 55)$$

H_0 est l'hamiltonien harmonique du cristal ; V_3 et V_4 sont les termes anharmoniques, cubique et quartique donnés par (II,14) et (II,15).

D'après l'expression (III,51) nous voyons que la section différentielle de diffusion est déterminée par la transformée de Fourier de la fonction de corrélation :

$$\mathcal{F}_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(t) = \langle a_{\lambda\sigma}^{-\eta} a_{\lambda\sigma}^{\eta}(t) \rangle \quad (\text{III}, 56)$$

Cette fonction de corrélation est du même type que la fonction $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$ définie par l'expression (III,27). Nous pouvons

écrire, comme pour $\mathcal{F}_{BA}(t-t') :$

$$\mathcal{F}_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{III}, 57)$$

Nous en déduisons :

$$J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{III}, 58)$$

L'expression (III,51) se met finalement sous la forme :

$$\frac{d^2\sigma^{(\eta)}}{E_{\vec{k}}, d\Omega_{\vec{k}}, 8\omega_{\vec{k}} g c^4 \omega(\vec{\lambda}\sigma)} = \frac{N \omega_{\vec{k}} (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2}{\left| \sum_{\vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}^{3/2}} \frac{\vec{\lambda} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{\lambda}\sigma)}{j} e^{i\vec{\lambda} \cdot \vec{j}} e^{-W_{\vec{j}}(\vec{\lambda})} \right|^2} J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) \quad (\text{III}, 59)$$

Nous avons posé : $\omega = \omega_{\vec{k}}, - \omega_{\vec{k}}$

La fonction de Green permettant de calculer $J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ a pour expression :

$$G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) = -i\theta(t) \langle [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}(t), a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}] \rangle \quad (\text{III}, 60)$$

Comme nous supposons que le cristal est en équilibre thermodynamique, un seul temps t apparaît dans $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$, conformément aux relations (III,12) et (III,13) que nous avons établies.

2°) - Equation d'évolution de $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$.

L'équation d'évolution de la fonction de Green $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$ est de la forme :

$$i\hbar \frac{d G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)}{dt} = \hbar \delta(t) \langle [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}(t), a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}] \rangle - i \theta(t) \langle [[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}(t), H], a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}] \rangle \quad (\text{III}, 61)$$

Soit :

$$i\hbar \frac{d G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)}{dt} = \hbar \delta(t) [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}] - i \theta(t) \langle \left[e^{i \frac{H}{\hbar} t} [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, H] e^{-i \frac{H}{\hbar} t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \rangle \quad (\text{III}, 62)$$

Nous avons :

$$[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}] = -\eta \quad (\text{III}, 63)$$

$$[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, H] = [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, H_0] + [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V] \quad (\text{III}, 64)$$

$$[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, H_0] = -\eta \hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \quad (\text{III}, 65)$$

$$\text{Nous avons posé : } V = V_3 + V_4. \quad (\text{III}, 66)$$

D'où :

$$i\hbar \frac{d G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)}{dt} = -\eta\hbar\delta(t) + i\eta\hbar\omega(\vec{\lambda}\sigma)\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle -$$

$$- i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} \left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V \right] e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \quad (\text{III}, 67)$$

Nous remarquons que le deuxième terme du membre de droite de cette dernière équation est proportionnel à la fonction de Green initiale $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$; nous écrirons donc :

$$i\hbar \frac{d G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)}{dt} = -\eta\hbar\delta(t) - \eta\hbar\omega(\vec{\lambda}\sigma) G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) - i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} \left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V \right] e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle$$

(III, 68)

Il apparaît dans cette équation une fonction de Green qui décrit les effets de l'anharmonicité V sur la diffusion de la lumière. Nous appelons $G_1(t)$ cette fonction de Green :

$$G_1(t) = -i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} \left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V \right] e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \quad (\text{III}, 69)$$

L'équation de mouvement de $G_1(t)$ est de la forme :

$$i\hbar \frac{d G_1(t)}{dt} = \hbar\delta(t) \left\langle \left[\left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V \right], a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle - i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} \left[\left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V \right], H \right] e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle$$

(III, 70)

Nous nous bornerons à cette seule itération. La fonction de Green qui figure dans le membre de droite de cette équation est beaucoup plus compliquée que $G_1(t)$. Il n'existe pas de méthode générale qui permette de simplifier la forme de cette fonction. Cette simplification pourra s'opérer à l'aide d'approximations qui sont particulières à la physique du système étudié et qui dépendent des conditions expérimentales.

Nous devons calculer le commutateur :

$$[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V] = [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V_3] + [a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V_4] \quad (\text{III}, 71)$$

D'après l'expression (II, 72) nous avons :

$$[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V_3] = -3\eta \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}s \\ \varepsilon' \vec{k}'s'}} \frac{\ell(\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon' \vec{k}'s', -\eta \vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{\lambda}\sigma)}} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} \quad (\text{III}, 72)$$

avec la condition :

$$\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{\lambda} = 0, \ell \quad (\text{III}, 73)$$

Dans l'expression complète de ce commutateur figure une sommation simple que nous négligeons devant la sommation double de l'expression (III, 72).

Un calcul analogue permet d'obtenir :

$$\left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, V_4 \right] = -4\eta \sum_{\substack{\vec{k}s \\ \vec{k}'s' \\ \vec{k}''s''}} \frac{c(\vec{\epsilon}\vec{k}s, \vec{\epsilon}'\vec{k}'s', \vec{\epsilon}''\vec{k}''s'', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\omega(\vec{k}'s')\omega(\vec{k}''s'')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} a_{\vec{k}s}^{\epsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\epsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\epsilon''} \quad (\text{III}, 74)$$

avec la condition :

$$\vec{\epsilon}\vec{k} + \vec{\epsilon}'\vec{k}' + \vec{\epsilon}''\vec{k}'' - \eta\vec{\lambda} = 0, \quad \vec{k} \quad (\text{III}, 75)$$

En remplaçant ces commutateurs par leurs développements dans l'expression (III, 69) de $G_1(t)$ nous obtenons :

$$G_1(t) = 3i\eta \theta(t) \sum_{\substack{\vec{k}s \\ \vec{k}'s' \\ \vec{k}''s''}} \frac{b(\vec{\epsilon}\vec{k}s, \vec{\epsilon}'\vec{k}'s', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\omega(\vec{k}'s')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}s}^{\epsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\epsilon'} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle +$$

$$4i\eta \theta(t) \sum_{\substack{\vec{k}s \\ \vec{k}'s' \\ \vec{k}''s''}} \frac{c(\vec{\epsilon}\vec{k}s, \vec{\epsilon}'\vec{k}'s', \vec{\epsilon}''\vec{k}''s'', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\omega(\vec{k}'s')\omega(\vec{k}''s'')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}s}^{\epsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\epsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\epsilon''} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \quad (\text{III}, 76)$$

Dans ce développement de $G_1(t)$ il apparaît les fonctions de Green :

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\rightarrow}(t) = -i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}s}^{\epsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\epsilon'} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \quad (\text{III}, 77)$$

$$G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{\rightarrow\rightarrow}(t) = -i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \quad (\text{III}, 78)$$

L'équation d'évolution (III,68) de $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$ s'écrit ainsi :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dG_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)}{dt} = & -\eta\hbar \delta(t) - \eta\hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma) G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) - 3\eta \sum_{\substack{\vec{k}s \\ \vec{k}'s' \\ \vec{k}''s''}} \frac{c(\vec{\varepsilon}\vec{k}s, \vec{\varepsilon}'\vec{k}'s', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\omega(\vec{k}'s')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\rightarrow\rightarrow}(t) - \\ & - 4\eta \sum_{\substack{\vec{k}s \\ \vec{k}'s' \\ \vec{k}''s''}} \frac{c(\vec{\varepsilon}\vec{k}s, \vec{\varepsilon}'\vec{k}'s', \vec{\varepsilon}''\vec{k}''s'', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s)\omega(\vec{k}'s')\omega(\vec{k}''s'')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{\rightarrow\rightarrow}(t) \end{aligned} \quad (\text{III}, 79)$$

Au lieu d'étudier l'équation d'évolution de $G_1(t)$ nous analyserons séparément les fonctions $G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\rightarrow\rightarrow}(t)$ et $G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{\rightarrow\rightarrow}(t)$ qui se trouvent ainsi découplées. Ces fonctions sont solutions des équations :

$$i\hbar \frac{dG_{\vec{k}\vec{k}'}^{\rightarrow\rightarrow}(t)}{dt} = \hbar \delta(t) \left\langle \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle - i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} \right] H e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle$$

(III, 80)

$$i\hbar \frac{dG_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}(t)}{dt} = \hbar \delta(t) \langle [a_{\vec{k}_0}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_0}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_0}^{\varepsilon''}, a_{\vec{\lambda}_0}^{-\eta}] \rangle - i\theta(t) \langle [e^{i\frac{H}{\hbar}t} [a_{\vec{k}_0}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_0}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_0}^{\varepsilon''}, H] e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}_0}^{-\eta}] \rangle$$

(III, 81)

Pour calculer les moyennes d'ensemble des différents commutateurs qui apparaissent dans ces équations nous utilisons le théorème de Wick qui permet de dégager les seuls termes prépondérants : nous ne sommes pas sur les diagrammes non connexes menant par exemple à des termes en N négligeables devant des termes en N^2 . Nous obtenons les résultats suivants :

$$a) \quad [a_{\vec{k}_0}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_0}^{\varepsilon'}, a_{\vec{\lambda}_0}^{-\eta}] = -2\eta a_{\vec{k}_0}^{\varepsilon} \delta_{\vec{k}_0, \vec{k}'_0} \delta_{\vec{k}'_0, \vec{\lambda}_0} \delta_{\vec{\lambda}_0, \vec{\lambda}_0} \delta_{\varepsilon', \eta} \quad (\text{III}, 82)$$

A l'aide de la condition de conservation (III,73) nous déterminons : $\vec{k} = 0$, d'où :

$$[a_{\vec{k}_0}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_0}^{\varepsilon'}, a_{\vec{\lambda}_0}^{-\eta}] = -2\eta a_{\vec{k}_0}^{\varepsilon} \delta_{\vec{k}_0, \vec{k}'_0} \delta_{\vec{k}'_0, \vec{\lambda}_0} \delta_{\vec{\lambda}_0, \vec{\lambda}_0} \delta_{\varepsilon', \eta} \quad (\text{III}, 83)$$

Dans l'équation (III,79) la sommation dans laquelle intervient ce commutateur se réduit à un seul terme que nous négligeons devant les sommations de termes analogues qui apparaîtront dans la suite du calcul. Ce terme est d'ailleurs identiquement nul dans le cas où le phonon de pulsation $\omega(0, s)$ est un phonon acoustique.

$$b) \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] = -3\eta a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} \delta_{\vec{k}'', \vec{\lambda}} \delta_{s'', \sigma} \delta_{\varepsilon'', \eta} \quad (\text{III}, 84)$$

La relation (III,75) devient :

$$\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}' = 0, \vec{k}$$

La valeur moyenne de ce commutateur est négligeable, à moins que nous n'imposions les conditions :

$$\varepsilon' = -\varepsilon \quad \vec{k} = \vec{k}'$$

$$c) \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, H \right] = \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, H_0 \right] + \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, V_3 \right] + \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, V_4 \right] \quad (\text{III}, 85)$$

Nous effectuons successivement ces trois commutateurs ; nous obtenons :

$$1. \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, H_0 \right] = - \left(\varepsilon \hbar \omega(\vec{k}s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'s') \right) a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} \quad (\text{III}, 86)$$

$$2. \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, V_3 \right] = -6 \frac{\hbar (-\varepsilon \vec{k}s, -\varepsilon' \vec{k}'s', \eta \vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{\lambda}\sigma)}} \times$$

$$\left(\varepsilon' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} + \varepsilon a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} + \varepsilon \varepsilon' \right) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} \quad (\text{III}, 87)$$

$$3 - [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'}, V_4] = -12 \sum_{\substack{\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1 \\ \varepsilon_2 \vec{k}_2 s_2}} \left[\varepsilon' \frac{c(\varepsilon' \vec{k}'s', -\varepsilon' \vec{k}'s', \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, \varepsilon_2 \vec{k}_2 s_2)}{\omega(\vec{k}'s') \sqrt{\omega(\vec{k}_1 s_1) \omega(\vec{k}_2 s_2)}} + \right. \\ \left. + \varepsilon \frac{c(\varepsilon \vec{k}s, -\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, \varepsilon_2 \vec{k}_2 s_2)}{\omega(\vec{k}s) \sqrt{\omega(\vec{k}_1 s_1) \omega(\vec{k}_2 s_2)}} \right] a_{\vec{k}_1 s_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}_2 s_2}^{\varepsilon_2} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} \quad (\text{III}, 88)$$

$$d) [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, H] = [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, H_0] + [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, V_3] + [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, V_4] \quad (\text{III}, 89)$$

$$1 - [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, H_0] = -(\varepsilon \hbar \omega(\vec{k}s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'s') + \varepsilon'' \hbar \omega(\vec{k}''s'')) a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} \quad (\text{III}, 90)$$

2 - Le commutateur $[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, V_3]$ se réduit à un seul terme que nous négligerons.

$$3 - [a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''}, V_4] = -24 \frac{c(-\varepsilon \vec{k}s, -\varepsilon' \vec{k}'s', -\varepsilon'' \vec{k}''s'', \eta \vec{\lambda} \sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{k}''s'') \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} \times$$

$$\left[\varepsilon a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} + \varepsilon' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} + \varepsilon'' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} + \right. \\ \left. + \varepsilon \varepsilon' a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} + \varepsilon \varepsilon'' a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} + \varepsilon' \varepsilon'' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} + \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \right] a_{\vec{\lambda} \sigma}^{\eta} \quad (\text{III}, 91)$$

Les équations d'évolution (III,80) et (III,81) se réécrivent en tenant compte de ces résultats :

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{dG_{\vec{k}\vec{k}'}(t)}{dt} &= i\theta(t) \left(\varepsilon \hbar \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'_{s'}) \right) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \\
 &+ 6i\theta(t) \frac{b(-\varepsilon\vec{k}_s, -\varepsilon'\vec{k}'_{s'}, \eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s)\omega(\vec{k}'_{s'})\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} \left(\varepsilon' a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} + \varepsilon a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} + \varepsilon\varepsilon' \right) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \\
 &+ 12i\theta(t) \sum_{\substack{\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1 \\ \varepsilon_2 \vec{k}_2 s_2}} \left(\varepsilon' \frac{c(\varepsilon'\vec{k}'_{s'}, -\varepsilon'\vec{k}'_{s'}, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, \varepsilon_2 \vec{k}_2 s_2)}{\omega(\vec{k}'_{s'}) \sqrt{\omega(\vec{k}_1 s_1)\omega(\vec{k}_2 s_2)}} + \varepsilon \frac{c(\varepsilon\vec{k}_s, -\varepsilon\vec{k}_s, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, \varepsilon_2 \vec{k}_2 s_2)}{\omega(\vec{k}_s) \sqrt{\omega(\vec{k}_1 s_1)\omega(\vec{k}_2 s_2)}} \right) \times \\
 &\times \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}_1 s_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}_2 s_2}^{\varepsilon_2} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \quad (\text{III, 92})
 \end{aligned}$$

$$i\hbar \frac{dG_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}(t)}{dt} = -3\eta \delta(t) \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle + i\theta(t) \left(\varepsilon \hbar \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'_{s'}) + \varepsilon'' \hbar \omega(\vec{k}''_{s''}) \right) \times$$

$$\left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle + 24i\theta(t) \frac{c(-\varepsilon\vec{k}_s, -\varepsilon'\vec{k}'_{s'}, -\varepsilon''\vec{k}''_{s''}, \eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s)\omega(\vec{k}'_{s'})\omega(\vec{k}''_{s''})\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} \times$$

$$\begin{aligned}
 & \left\langle e^{i \frac{H}{\hbar} t} \left(\varepsilon a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} + \varepsilon' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} + \varepsilon'' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \varepsilon \varepsilon' a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} + \varepsilon \varepsilon'' a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} + \varepsilon' \varepsilon'' a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} + \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \right) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i \frac{H}{\hbar} t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right\rangle \quad (\text{III}, 93)
 \end{aligned}$$

Le premier terme de l'équation (III,92) est proportionnel à la fonction de Green $G_{\vec{k} \vec{k}'}(t)$; de même, le deuxième terme de l'équation (III,93) est proportionnel à la fonction $G_{\vec{k} \vec{k}', \vec{k}''}(t)$. Les derniers termes des deux équations (III,92) et (III,93) sont des fonctions de Green de forme très complexe dont nous ne considérons pas l'évolution par une nouvelle différentiation. Il s'agit donc de rechercher et d'utiliser des approximations qui permettent de simplifier la forme de ces fonctions de Green ; nous établirons ainsi que ces fonctions s'expriment à l'aide des seules fonctions de Green $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$, $G_{\vec{k} \vec{k}'}(t)$ et $G_{\vec{k} \vec{k}', \vec{k}''}(t)$. Il est alors possible de résoudre le système d'équations par inversion de Fourier.

Considérons dans l'équation (III,92) les fonctions de Green de la forme :

$$G_{\vec{k} \vec{k} \vec{\lambda}}(t) = -i \theta(t) \left\langle e^{i \frac{H}{\hbar} t} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i \frac{H}{\hbar} t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right\rangle \quad (\text{III}, 94)$$

Comme la trace est invariante dans les permutations circulaires d'opérateurs et comme le gaz de phonons est en équilibre thermodynamique nous pouvons écrire :

$$G_{\vec{k}\vec{k}\vec{\lambda}}(t) = -i\theta(t) \left\langle \left[a_{\vec{k}}^{\varepsilon} a_{\vec{k}}^{-\varepsilon} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, e^{-i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} e^{i\frac{H}{\hbar}t} \right] \right\rangle \quad (\text{III}, 95)$$

Les phonons $(\vec{k}s)$ et $(\vec{\lambda}\sigma)$ sont différents ; s'ils étaient identiques, certaines sommations apparaissant dans l'équation (III, 79) se réduiraient à un seul terme. Lorsque le cristal se trouve en équilibre à haute température $(T > \Theta)$ les modes de vibration sont tous excités. Nous pouvons donc négliger dans l'expression de H les termes anharmoniques relatifs à un mode particulier $(\vec{k}s)$; l'erreur commise sur le nombre total de termes est de l'ordre de $1/N$ où N est le nombre de mailles cristallines. Nous remarquons que cette erreur est d'autant plus insignifiante que les dimensions du cristal sont plus grandes. L'opération que nous venons d'analyser consiste finalement à supprimer dans le spectre de l'opérateur $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t)$ toute cause d'amortissement du phonon $(\vec{\lambda}\sigma)$ ou de glissement de fréquence au voisinage de $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$, dûe au seul phonon $(\vec{k},s)$. L'approximation qui en résulte consiste à faire commuter les opérateurs $a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon}$ et $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t)$. L'opérateur $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t)$ peut être décomposé en deux opérateurs dont l'un est diagonal dans la base qui diagonalise $a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon}$. L'autre opérateur, non diagonal, contient tous les termes relatifs au mode $(\vec{k}s)$ provenant de l'anhar-

monicité. L'opérateur diagonal dépend de H_0 et de tous les termes provenant de l'anharmonicité qui ne contiennent pas $(\vec{k}s)$. Mais on peut remarquer, en considérant l'équation de mouvement de $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t)$, que l'opérateur diagonal ne dépend de H_0 que par le mode $(\vec{\lambda}\sigma)$. Nous voyons ainsi que le spectre de l'opérateur diagonal comprend toutes les fréquences sauf la fréquence $\omega(\vec{k}s)$. Nous pouvons définir un opérateur de projection $P(\vec{k}s)$ sur le sous-espace $(\vec{k}s)$ de l'espace réciproque tel que son application sur un opérateur $A(\vec{k}_1s_1, \vec{k}_2s_2, \dots, \vec{k}_is_i, \dots)$ sélectionne dans le développement de A tous les termes qui dépendent du mode $(\vec{k}s)$. Nous avons ainsi :

$$a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t) = P(\vec{k}s) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t) + (1 - P(\vec{k}s)) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t) \quad (\text{III}, 96)$$

L'approximation que nous avons considérée consiste en fait à écrire :

$$a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t) \neq (1 - P(\vec{k}s)) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t) \quad (\text{III}, 97)$$

L'opérateur $(1 - P(\vec{k}s)) a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t)$ n'est autre que la représentation " coarse-grained " (12)(13)(14) de l'opérateur $a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta}(-t)$ telle que la définit Van Kempen (15).

A l'aide de cette approximation nous établissons la formule approchée suivante :

$$G_{\vec{k}\vec{k}\lambda}^{\rightarrow\rightarrow}(t) = -i\theta(t) \left\langle \left[a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}\lambda}^{-\varepsilon} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, e^{-i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} e^{i\frac{H}{\hbar}t} \right] \right\rangle \quad \#$$

$$-i\theta(t) \left\langle a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}\lambda}^{-\varepsilon} \right\rangle \left\langle \left[a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta}, e^{-i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} e^{i\frac{H}{\hbar}t} \right] \right\rangle =$$

$$-i\theta(t) \left\langle a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}\lambda}^{-\varepsilon} \right\rangle \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle$$

soit :

$$G_{\vec{k}\vec{k}\lambda}^{\rightarrow\rightarrow}(t) \# \left\langle a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}\lambda}^{-\varepsilon} \right\rangle G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) \quad (\text{III}, 98)$$

La même approximation permet d'écrire :

$$-i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}\lambda}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}'\lambda'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'\lambda'}^{-\varepsilon'} a_{\vec{\lambda}\sigma}^{\eta} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \# \left\langle a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}\lambda}^{-\varepsilon} \right\rangle \left\langle a_{\vec{k}'\lambda'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'\lambda'}^{-\varepsilon'} \right\rangle G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) \quad (\text{III}, 99)$$

ainsi que :

$$-i\theta(t) \left\langle \left[e^{i\frac{H}{\hbar}t} a_{\vec{k}_1\lambda_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}_2\lambda_2}^{\varepsilon_2} a_{\vec{k}\lambda}^{\varepsilon} a_{\vec{k}'\lambda'}^{-\varepsilon'} e^{-i\frac{H}{\hbar}t}, a_{\vec{\lambda}\sigma}^{-\eta} \right] \right\rangle \# \left\langle a_{\vec{k}_1\lambda_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}_1\lambda_1}^{-\varepsilon_1} \right\rangle G_{\vec{k}\vec{k}'}^{\rightarrow\rightarrow}(t) \quad (\text{III}, 100)$$

Les équations (III,92) et (III,93) deviennent :

$$i\hbar \frac{d G_{\vec{k}\vec{k}'}(t)}{dt} = - \left(\varepsilon \hbar \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'_{s'}) \right) G_{\vec{k}\vec{k}'}(t) - 12 \sum_{\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1} \left(\varepsilon_1 \frac{c(\varepsilon'_1 \vec{k}'_{s'_1}, -\varepsilon'_1 \vec{k}'_{s'_1}, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}_1 s_1)} + \right.$$

$$\left. \varepsilon \frac{c(\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}_1 s_1)} \right) \left\langle a_{\vec{k}_1 s_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon_1} \right\rangle G_{\vec{k}\vec{k}'}(t) - 6 \frac{b(-\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, \gamma \vec{\lambda} \sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} \times$$

$$\left(\varepsilon \left\langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \right\rangle + \varepsilon' \left\langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \right\rangle + \varepsilon \varepsilon' \right) G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(t) \quad (\text{III}, 101)$$

$$i\hbar \frac{d G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}(t)}{dt} = -3\eta \hbar \delta(t) \left\langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \right\rangle - \left(\varepsilon \hbar \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'_{s'}) + \varepsilon'' \hbar \omega(\vec{k}''_{s''}) \right) G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}(t)$$

$$24 \frac{c(-\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\varepsilon'' \vec{k}''_{s''}, \gamma \vec{\lambda} \sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s''}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} \left(\varepsilon \left\langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \right\rangle \left\langle a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''_{s''}}^{-\varepsilon''} \right\rangle + \varepsilon' \left\langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \right\rangle \left\langle a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''_{s''}}^{-\varepsilon''} \right\rangle \right.$$

$$\left. \varepsilon'' \left\langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \right\rangle \left\langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \right\rangle + \varepsilon \varepsilon' \left\langle a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''_{s''}}^{-\varepsilon''} \right\rangle + \varepsilon \varepsilon'' \left\langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \right\rangle + \varepsilon' \varepsilon'' \left\langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \right\rangle + \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \right) G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(t)$$

$$(\text{III}, 102)$$

3°) - Résolution de l'équation d'évolution de la fonction de Green $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$. Etude de la forme des raies spectrales.

La résolution de l'équation d'évolution de $G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$ s'effectue par inversion de Fourier ; pour cela nous posons :

$$G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{III}, 103)$$

$$G_{\vec{k}\vec{k}'}^{(\eta)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\vec{k}\vec{k}'}^{(\eta)}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{III}, 104)$$

$$G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{(\eta)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{(\eta)}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{III}, 105)$$

L'équation (III,79) se transforme en l'équation :

$$\begin{aligned} \hbar \left(\omega + \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) \right) G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = & -\eta \frac{\hbar}{2\pi} - 3\eta \sum_{\substack{\vec{k}\vec{k}'\vec{s} \\ \vec{s}'\vec{k}'\vec{s}'}} \frac{b(\vec{\varepsilon}\vec{k}\vec{s}, \vec{\varepsilon}'\vec{k}'\vec{s}', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k})\omega(\vec{k}')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} G_{\vec{k}\vec{k}'}^{(\eta)}(\omega) - \\ & - 4\eta \sum_{\substack{\vec{s}\vec{k}\vec{s} \\ \vec{s}'\vec{k}'\vec{s}' \\ \vec{s}''\vec{k}''\vec{s}''}} \frac{c(\vec{\varepsilon}\vec{k}\vec{s}, \vec{\varepsilon}'\vec{k}'\vec{s}', \vec{\varepsilon}''\vec{k}''\vec{s}'', -\eta\vec{\lambda}\sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k})\omega(\vec{k}')\omega(\vec{k}'')\omega(\vec{\lambda}\sigma)}} G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{(\eta)}(\omega) \end{aligned} \quad (\text{III}, 106)$$

L'équation (III,101) devient :

$$\left[\hbar \omega + \varepsilon \hbar \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \hbar \omega(\vec{k}'_{s'}) + 12 \sum_{\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1} \left(\varepsilon \frac{c(\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}_1 s_1)} + \right. \right. \\ \left. \left. \varepsilon' \frac{c(\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}_1 s_1)} \right) \langle a_{\vec{k}_1 s_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}_1 s_1}^{-\varepsilon_1} \rangle \right] G_{\vec{k} \vec{k}'}^{\rightarrow \rightarrow}(\omega) = -6 \frac{\hbar \left(\varepsilon \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon'} \rangle + \varepsilon' \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle + \varepsilon \varepsilon' \right) G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(\omega)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} \quad (\text{III}, 107)$$

Pour l'équation (III,102) nous obtenons :

$$\hbar \left(\omega + \varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'}) + \varepsilon'' \omega(\vec{k}''_{s''}) \right) G_{\vec{k} \vec{k}' \vec{k}''}^{\rightarrow \rightarrow \rightarrow}(\omega) = -3\eta \frac{\hbar}{2\pi} \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle - \\ - 24 \frac{c(-\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\varepsilon'' \vec{k}''_{s''}, \eta \vec{\lambda} \sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s''}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} \left(\varepsilon \langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \rangle \langle a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''_{s''}}^{-\varepsilon''} \rangle + \varepsilon' \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle \langle a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''_{s''}}^{-\varepsilon''} \rangle + \right. \\ \left. \varepsilon'' \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle \langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \rangle + \varepsilon \varepsilon' \langle a_{\vec{k}''_{s''}}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''_{s''}}^{-\varepsilon''} \rangle + \varepsilon \varepsilon'' \langle a_{\vec{k}'_{s'}}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'_{s'}}^{-\varepsilon'} \rangle + \varepsilon' \varepsilon'' \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle + \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' \right) G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(\omega) \quad (\text{III}, 108)$$

Des équations (III,107) et (III,108) nous tirons

$G_{\vec{k} \vec{k}'}^{\rightarrow \rightarrow}(\omega)$ et $G_{\vec{k} \vec{k}' \vec{k}''}^{\rightarrow \rightarrow \rightarrow}(\omega)$ en fonction de $G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(\omega)$. L'équation (III,106) donne alors l'expression de $G_{\vec{\lambda} \sigma}^{\rightarrow}(\omega)$.

Pour simplifier les écritures nous posons :

$$\varepsilon \langle a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} \rangle + \varepsilon' \langle a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} \rangle + \varepsilon \varepsilon' = N_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (\text{III}, 109)$$

$$\varepsilon \langle a_{\vec{k}'s'}^{\varepsilon'} a_{\vec{k}'s'}^{-\varepsilon'} \rangle \langle a_{\vec{k}''s''}^{\varepsilon''} a_{\vec{k}''s''}^{-\varepsilon''} \rangle + \dots + \varepsilon \varepsilon' \varepsilon'' = N_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''} \quad (\text{III}, 110)$$

D'autre part, le coefficient d'anharmonicité quartique $\frac{C(\vec{k}s, -\vec{k}s, \vec{k}'s', -\vec{k}'s')}{\omega^2(\vec{k}s) \omega^2(\vec{k}'s')}$ peut être considéré constant, comme

l'ont montré Leibfried et Ludwig dans une étude sur l'anharmonicité (16). En utilisant ce résultat nous obtenons :

$$\sum_{\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1} \left(\varepsilon \frac{C(\varepsilon \vec{k}s, -\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega(\vec{k}s) \omega(\vec{k}_1 s_1)} + \varepsilon' \frac{C(\varepsilon' \vec{k}'s', -\varepsilon' \vec{k}'s', \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega(\vec{k}'s') \omega(\vec{k}_1 s_1)} \right) \langle a_{\vec{k}_1 s_1}^{\varepsilon_1} a_{\vec{k}_1 s_1}^{-\varepsilon_1} \rangle =$$

$$\left(\varepsilon \omega(\vec{k}s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'s') \right) \Delta \sum_{\vec{k}_1 s_1} (2n_{\vec{k}_1 s_1} + 1) \omega(\vec{k}_1 s_1) \quad (\text{III}, 111)$$

avec :

$$\Delta = \frac{C(\varepsilon \vec{k}s, -\varepsilon \vec{k}s, \varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1, -\varepsilon_1 \vec{k}_1 s_1)}{\omega^2(\vec{k}s) \omega^2(\vec{k}_1 s_1)} \quad (\text{III}, 112)$$

$$n_{\vec{k}_1 s_1} = \langle a_{\vec{k}_1 s_1}^* a_{\vec{k}_1 s_1} \rangle$$

La quantité (III,111) représente un glissement des fréquences $\omega(\vec{k}_s)$ et $\omega(\vec{k}'_{s'})$. L'équation (III,107) s'écrit :

$$\hbar \left(\omega + \varepsilon \xi \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \xi \omega(\vec{k}'_{s'}) \right) G_{\vec{k}\vec{k}'}^{(\omega)} = -6 \frac{b(-\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, \eta \vec{\lambda} \sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} N_{\vec{k}\vec{k}'} G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(\omega) \quad (\text{III}, 113)$$

Nous avons posé :

$$\xi = 1 + 12 \frac{\Delta}{\hbar} \sum_{\vec{k}_s} (2n_{\vec{k}_s} + 1) \omega(\vec{k}_s) \quad (\text{III}, 114)$$

Quant à l'équation (III,108) nous avons en tenant compte de la relation (III,84) :

$$\hbar \left(\omega + \varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'}) + \varepsilon'' \omega(\vec{k}''_{s''}) \right) G_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}^{(\omega)} = -3\eta \frac{\hbar}{2\pi} \langle a_{\vec{k}_s}^{\varepsilon} a_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon} \rangle \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\vec{k}'',\vec{\lambda}} \delta_{s',s} \delta_{s'',\sigma} \delta_{\varepsilon',-\varepsilon} \delta_{\varepsilon'',\eta} -$$

$$- 24 \frac{c(-\varepsilon \vec{k}_s, -\varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\varepsilon'' \vec{k}''_{s''}, \eta \vec{\lambda} \sigma)}{\sqrt{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s''}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)}} N_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''} G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(\omega) \quad (\text{III}, 115)$$

Nous obtenons à partir de l'équation (III,106)

$$\left[\omega + \eta \omega(\vec{\lambda} \sigma) - \frac{18\eta}{\hbar^2} \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}_s \\ \varepsilon' \vec{k}'_{s'}}} \frac{|b(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_{s'}, -\eta \vec{\lambda} \sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)} \frac{N_{\vec{k}\vec{k}'}}{\omega + \varepsilon \xi \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \xi \omega(\vec{k}'_{s'})} - \right.$$

$$\left. \frac{96\eta}{\hbar^2} \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}_s \\ \varepsilon' \vec{k}'_{s'} \\ \varepsilon'' \vec{k}''_{s''}}} \frac{|c(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_{s'}, \varepsilon'' \vec{k}''_{s''}, -\eta \vec{\lambda} \sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s''}) \omega(\vec{\lambda} \sigma)} \frac{N_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}}{\omega + \varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_{s'}) + \varepsilon'' \omega(\vec{k}''_{s''})} \right] G_{\vec{\lambda} \sigma}^{(\eta)}(\omega) =$$

$$= -\frac{\eta}{2\pi} \quad (\text{III}, 116)$$

Nous trouvons ainsi :

$$G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = -\frac{\eta}{2\pi} \frac{1}{\omega + \eta \omega(\vec{\lambda}\sigma) - M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)} \quad (\text{III}, 117)$$

Nous avons posé :

$$M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = \frac{18\eta}{\hbar^2} \sum_{\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' s'} \frac{|b(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_s, -\eta \vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_s) \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \frac{N_{\vec{k}\vec{k}'}}{\omega + \xi [\varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_s)]} +$$

$$+ \frac{96\eta}{\hbar^2} \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_s, \\ \varepsilon'' s''}} \frac{|c(\varepsilon \vec{k}_s, \varepsilon' \vec{k}'_s, \varepsilon'' \vec{k}''_s, -\eta \vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_s) \omega(\vec{k}''_s) \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \frac{N_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''}}{\omega + \varepsilon \omega(\vec{k}_s) + \varepsilon' \omega(\vec{k}'_s) + \varepsilon'' \omega(\vec{k}''_s)} \quad (\text{III}, 118)$$

D'après les définitions (III,60) et (III,58) de la fonction de Green

$G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(t)$ et de l'intensité spectrale $J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ nous établissons sans difficulté la relation :

$$G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left(e^{\beta \hbar \Omega} - 1 \right) J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\Omega) \frac{d\Omega}{\omega - \Omega} \quad (\text{III}, 119)$$

Dans cette relation ω doit être considérée comme une variable complexe :

$$\omega \equiv \omega + i\zeta$$

ζ est un nombre qui tend vers zéro par valeurs positives. Nous déduisons ainsi de (III,119) en utilisant la représentation (III,42) de

$\delta(x)$ l'expression de l'intensité spectrale $J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$:

$$J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = i \frac{G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega + i\zeta) - G_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega - i\zeta)}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \quad (\text{III}, 120)$$

La quantité $M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ définie par (III,118) s'écrit symboliquement :

$$M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega \pm i\zeta) = -\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) \mp i \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) \quad (\text{III}, 121)$$

avec :

$$\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = -P M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) \quad (\text{III}, 122)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega) = & \frac{18\pi\eta}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2} \frac{|b(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, -\eta\vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_0)\omega(\vec{k}_1)\omega(\vec{k}_2)} N_{\vec{k}\vec{k}'} \delta\left[\omega + \varepsilon\xi\omega(\vec{k}_0) + \varepsilon'\xi\omega(\vec{k}_1)\right] + \\ & + \frac{96\pi\eta}{\hbar^2} \sum_{\substack{\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \\ \vec{k}_3, \vec{k}_4}} \frac{|c(\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4, -\eta\vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_0)\omega(\vec{k}_1)\omega(\vec{k}_2)\omega(\vec{k}_3)\omega(\vec{k}_4)} N_{\vec{k}\vec{k}'\vec{k}''} \delta\left[\omega + \varepsilon\omega(\vec{k}_0) + \varepsilon'\omega(\vec{k}_1) + \varepsilon''\omega(\vec{k}_2)\right] \end{aligned} \quad (\text{III}, 123)$$

Les sommations qui apparaissent dans l'expression (III,118) de $M_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ doivent être transformées en intégrations ; dans (III,122) P indique que nous devons évaluer la partie principale de $M_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$. Les fonctions $\Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ et $\Gamma_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ de ~~la~~ n'ont de point singuliers que sur l'axe réel.

En remplaçant $M_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ par son développement (III,118) dans l'expression (III,117) de $G_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ et en utilisant la formule (III,120) de

$$J_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega) \text{ nous obtenons :} \quad (\text{III}, 124) \quad J_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega) = - \frac{\eta}{\pi(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \frac{\Gamma_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)}{[\omega + \eta\omega(\vec{\lambda}\sigma) + \Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)]^2 + [\Gamma_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)]^2}$$

En l'absence d'anharmonicité, $\Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ et $\Gamma_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ s'annulent et nous retrouvons la formule de $J_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ donnée par l'approximation harmonique :

$$J_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega) = \frac{-\eta}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \delta(\omega + \eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)) = \frac{-\eta}{e^{-\eta\beta\hbar\omega(\vec{\lambda}\sigma)} - 1} \delta(\omega + \eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)) \quad (\text{III}, 125)$$

Nous rappelons que suivant la valeur de η , $J_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ représente une intensité Stokes ($\eta = +1$) ou anti-Stokes ($\eta = -1$). La raie diffusée a pour fréquence angulaire

$$\omega_{\vec{k}'} = \omega_{\vec{k}} - \eta\omega(\vec{\lambda}\sigma) \quad (\text{III}, 126)$$

D'après les formules (III,124) et (III,125) il est évident que $\Gamma_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ représente un élargissement de la raie spectrale dont la fréquence angulaire est donnée par la relation (III,126) et que $\Omega_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ représente un glissement en fréquence de cette raie.

Les quantités $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ et $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ sont des fonctions de ω ; mais d'après l'expression (III,125) l'intensité spectrale $J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ présente un maximum aigu pour $\omega = -\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ et s'annule dès que ω diffère notablement de $-\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$. Nous pouvons alors remplacer ω par $-\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ dans les expressions de $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ et de $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$.

Nous obtenons ainsi :

$$J_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) = -\frac{\eta}{\pi(\exp[-\eta\beta\hbar\omega(\vec{\lambda}\sigma)] - 1)} \frac{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}}{[\omega + \eta\omega(\vec{\lambda}\sigma) + \Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}]^2 + [\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}]^2} \quad (\text{III},127)$$

Nous voyons que pour des pulsations ω voisines de $-\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ les raies de diffusion sont représentées par des fonctions de Lorentz. Mais les ailes de ces raies ne sont certainement pas représentées par des fonctions de Lorentz puisque, pour des valeurs de ω très différentes de $-\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$, $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ et $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ ne peuvent plus être considérées comme des constantes. Toutefois nous pouvons affirmer que les raies sont dans leur ensemble de forme Lorentzienne si, quelles que soient les valeurs de ω , nous avons les conditions :

$$|\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)| \ll \omega(\vec{\lambda}\sigma)$$

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega) \ll \omega(\vec{\lambda}\sigma)$$

Si nous remplaçons dans $M_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ ω par $-\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ nous obtenons, en négligeant les effets de V_4 , les expressions de $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ et $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$ trouvées dans le chapitre précédent, en (II,91) et (II,92) respectivement.

Nous n'explicitons pas l'expression de la contribution de V_4 au déplacement de raie $\Omega_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}$. Les calculs qui permettent d'établir cette expression sont identiques à ceux qui ont été effectués dans le chapitre précédent et qui ont été détaillés.

Nous considérons dans la suite uniquement les largeurs de raies.

D'après l'expression (III,123) de $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(\eta)}(\omega)$ nous obtenons, après avoir remplacé ω par $-\eta\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ et après avoir sommé sur toutes les valeurs possibles de ξ' et ξ'' compatibles avec η la formule suivante :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = & \frac{18\pi}{\hbar^2 \xi} \sum_{\vec{k}, s, s'} \frac{|b(\vec{k}_s, \vec{k}'_{s'}, -\vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \left[\left(N[\omega(\vec{k}_s)] + N[\omega(\vec{k}'_{s'})] + 1 \right) \delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) - \frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi}\right) + \right. \\ & \left. \left(N[\omega(\vec{k}_s)] - N[\omega(\vec{k}'_{s'})] \right) \delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi} - \omega(\vec{k}'_{s'})\right) \right] + \frac{96\pi}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'_{s'}, s''} \frac{|c(\vec{k}_s, \vec{k}'_{s'}, \vec{k}''_{s''), -\vec{\lambda}\sigma)|^2}{\omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s'') \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \times \\ & \left(N[\omega(\vec{k}''_{s''])] \left(N[\omega(\vec{k}_s)] + N[\omega(\vec{k}'_{s'})] + 1 \right) + \left(N[\omega(\vec{k}_s)] + 1 \right) \left(N[\omega(\vec{k}'_{s'})] + 1 \right) \right) \delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) + \omega(\vec{k}''_{s'') - \omega(\vec{\lambda}\sigma)\right) + \\ & \left. N[\omega(\vec{k}''_{s''])] \left(N[\omega(\vec{k}_s)] + N[\omega(\vec{k}'_{s'})] + 1 \right) - N[\omega(\vec{k}_s)] N[\omega(\vec{k}'_{s'})] \right) \delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) - \omega(\vec{k}''_{s'') - \omega(\vec{\lambda}\sigma)\right) \Big] \\ & \text{(III, 128)} \end{aligned}$$

Nous pouvons établir les expressions de $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}$ lorsque la température est extrêmement basse ($T \sim 0$) et au contraire lorsque la température est très haute. Nous obtenons :

1° à très haute température :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = & \frac{18\pi \omega^2(\vec{\lambda}\sigma) K_B T}{\hbar^3 \xi} \sum_{\vec{k}, s, s'} \frac{|b(s, s', \sigma)|^2}{\omega^2(\vec{k}_s) \omega^2(\vec{k}'_{s'}) \omega^2(\vec{\lambda}\sigma)} \left[\delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) - \frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi}\right) + 2\delta\left(\omega(\vec{k}'_{s'}) - \omega(\vec{k}_s) - \frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi}\right) \right] \\ & \frac{96\pi \omega^2(\vec{\lambda}\sigma) (K_B T)^2}{\hbar^4} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', s', s''} \frac{|c(s, s', s'', \sigma)|^2}{\omega^2(\vec{k}_s) \omega^2(\vec{k}'_{s'}) \omega^2(\vec{k}''_{s'') \omega^2(\vec{\lambda}\sigma)} \left[\delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) + \omega(\vec{k}''_{s'') - \omega(\vec{\lambda}\sigma)\right) + 3\delta\left(\omega(\vec{\lambda}\sigma) + \omega(\vec{k}''_{s'') - \omega(\vec{k}_s) - \omega(\vec{k}'_{s'})\right) \right] \\ & \text{(III, 129)} \end{aligned}$$

2° à température nulle :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma} = & \frac{18\pi \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2 \xi} \sum_{\vec{k}, s, s'} \frac{|b(s, s', \sigma)|^2}{\omega^4(\vec{k}_s) \omega^4(\vec{k}'_{s'}) \omega^4(\vec{\lambda}\sigma)} \omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) - \frac{\omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi}\right) + \\ & \frac{96\pi \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}, \vec{k}', s', s''} \frac{|c(s, s', s'', \sigma)|^2}{\omega^2(\vec{k}_s) \omega^2(\vec{k}'_{s'}) \omega^2(\vec{k}''_{s'') \omega^2(\vec{\lambda}\sigma)} \omega(\vec{k}_s) \omega(\vec{k}'_{s'}) \omega(\vec{k}''_{s'') \delta\left(\omega(\vec{k}_s) + \omega(\vec{k}'_{s'}) + \omega(\vec{k}''_{s'') - \omega(\vec{\lambda}\sigma)\right) \\ & \text{(III, 130)} \end{aligned}$$

Nous ne considérerons^{pas} dans la suite de ce chapitre les largeurs des raies Raman, que nous avons étudiées en détail dans le chapitre précédent dans le cadre de l'anharmonicité cubique V_3 . Le terme V_4 , dont nous ne calculerons pas les effets, n'apporte qu'une faible contribution à l'élargissement des raies Raman. De plus, les règles de sélection introduites par V_3 n'étant pas aussi restrictives qu'en diffusion Brillouin, comme nous le verrons plus loin, V_3 peut rendre compte de l'amortissement d'un phonon optique, qu'il soit longitudinal ou transversal. En utilisant une relation établie par Peierls (16) entre les coefficients anharmoniques $b(s, s', \sigma)$ et $c(s, s', s'', \sigma)$ nous avons pu effectuer un calcul approximatif qui permette de comparer les élargissements Γ_3 et Γ_4 d'une raie Raman provenant respectivement des anharmonicités V_3 et V_4 ; nous avons ainsi établi la relation:

$$\frac{\Gamma_4}{\Gamma_3} \sim \frac{\Gamma_3}{\omega(\vec{\lambda}\sigma)} \left(\frac{\omega_D}{\omega(\vec{\lambda}\sigma)} \right)^5 \quad (\text{III}, 131)$$

La suite de ce chapitre est consacrée à une étude détaillée des largeurs de raies Brillouin. Nous retrouverons les résultats principaux publiés sur l'atténuation du son dans les cristaux.

4° Etude des largeurs de raies Brillouin

Il y a lieu d'envisager deux catégories possibles de processus :

- A - Les processus d'interaction entre phonons acoustiques et phonons optiques
- B - Les processus d'interaction entre phonons acoustiques uniquement.

A - Interaction entre phonons acoustiques et phonons optiques.

Le seul processus possible d'interaction est décrit par la relation $\alpha + \alpha \gtrless 0$ (α phonon acoustique, α phonon optique) et l'interaction ne peut effectivement se produire que si les branches optiques ne sont pas trop élevées par rapport au sommet des branches acoustiques. En appelant ω_o la fréquence du mode optique nous obtenons en utilisant la formule (III, 128) de $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}$, les expressions de $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}$ et $\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(4)}$ provenant respectivement des effets de V_3 et V_4 :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)} = \frac{972 \pi (g-1) N D \omega_0^4 \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi \hbar^2 \omega_0^3} \frac{\exp(\hbar \omega_0 / K_B T)}{[\exp(\hbar \omega_0 / K_B T) - 1]^2} \left[1 - e^{-\frac{\hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi K_B T}} \right] \quad (\text{III}, 132)$$

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(4)} = \frac{18^2 \cdot 144 \pi (g-1)^2 N^2 \Delta^2 \omega_0^2 \omega^4(\vec{\lambda}\sigma)}{\hbar^2 \omega_0^3 [\exp(\hbar \omega_0 / K_B T) - 1] [1 - \exp(-\hbar \omega(\vec{\lambda}\sigma) / K_B T)]} \quad (\text{III}, 133)$$

Nous remarquerons que le phonon de fréquence $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ peut aussi bien être transversal que longitudinal.

Sauf pour des températures extrêmement basses (inférieures au degré Kelvin) la fréquence $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ d'un phonon Brillouin est toujours très inférieure à la fréquence thermique $K_B T / \hbar$; nous avons ainsi :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)} = \frac{972 \pi (g-1) N D \omega_0^4 \omega^2(\vec{\lambda}\sigma)}{\xi^2 \hbar \omega_0^3 K_B T} \frac{\exp(\hbar \omega_0 / K_B T)}{[\exp(\hbar \omega_0 / K_B T) - 1]^2} \quad (\text{III}, 134)$$

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(4)} = \frac{18^2 \cdot 144 \pi (g-1)^2 N^2 \Delta^2 \omega_0^2 \omega^3(\vec{\lambda}\sigma) K_B T}{\hbar^3 \omega_0^3 [\exp(\hbar \omega_0 / K_B T) - 1]} \quad (\text{III}, 135)$$

En utilisant une remarque faite par Peierls (16), sur la comparaison des contributions à la chaleur spécifique d'un cristal des anharmonicités V_3 et V_4 , nous avons pu établir que Δ est du même ordre de grandeur que $D / \hbar$. nous avons pu obtenir ainsi :

$$\frac{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(4)}}{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}} \sim \frac{4 \xi^2 \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}}{81 \pi \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right)^6 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 e^{\frac{\hbar \omega_0}{K_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_0}{K_B T}} \right)^3 \quad (\text{III}, 136)$$

Θ est la température de Debye $\hbar \omega_D / K_B$.

- à très basse température ($T \ll \Theta$) nous avons :

$$\frac{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(4)}}{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}} \sim \frac{4 \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}}{81 \pi \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right)^6 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \exp(\hbar \omega_0 / K_B T) \quad (\text{III}, 137)$$

- à haute température ($T \gg \Theta$) nous avons :

$$\frac{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(4)}}{\Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}} \sim \frac{4 \xi^2 \Gamma_{\vec{\lambda}\sigma}^{(3)}}{81 \pi \omega(\vec{\lambda}\sigma)} \left(\frac{\omega_D}{\omega_0} \right)^3 \quad (\text{III}, 138)$$

Le calcul montre que même à très haute température $\Gamma_{\lambda\sigma}^{(4)}$ reste inférieure à $\Gamma_{\lambda\sigma}^{(3)}$.

Le processus que nous venons d'étudier ne peut jouer de rôle relativement important qu'à haute température. Mais nous pouvons remarquer que, généralement la contribution aux largeurs de raies de ce processus est tout à fait négligeable par rapport à la contribution des processus où les phonons en interaction sont tous des phonons acoustiques.

B - Interaction entre phonons acoustiques

Il y a lieu de considérer deux cas suivant que le phonon Brillouin $\omega(\vec{\lambda}\sigma)$ de grande longueur d'onde est transversal ou longitudinal.

a - Atténuation d'un phonon acoustique transversal.

Nous négligeons les effets de V_4 par rapport à ceux de V_3 . Pour les processus les plus importants d'interaction de trois phonons acoustiques dont l'un est transversal, les règles de sélection s'écrivent symboliquement en appelant "l" un phonon longitudinal et "t" un phonon transversal (16) (1):

$$l \rightleftharpoons t + t \quad (\text{III}, 139)$$

$$l \rightleftharpoons l + t \quad (\text{III}, 140)$$

Le processus $t \rightleftharpoons t + t$ est en principe possible mais négligeable; dans les cristaux réels les branches acoustiques transversales ne sont pas dégénérées, le spectre des phonons n'est pas isotrope si bien que le processus $t \rightleftharpoons l + t$ est possible (20). Nous le négligerons également. Nous ne considérons dans la suite que les processus d'interaction décrits par (III, 139) et (III, 140).

D'après l'expression (III, 128) nous voyons que dans le cas où $(\vec{\lambda}\sigma)$ est un phonon transversal la première distribution de Dirac donne une contribution nulle.

Nous avons ainsi :

$$\Gamma_{\lambda t} = \frac{36 \pi \omega_t(\vec{\lambda})}{\hbar^2} \sum_{\vec{k}, s} D_{\lambda t t} \omega(\vec{k}s) [\omega(\vec{k}s) + \omega_t(\vec{\lambda})] \left\{ N[\omega(\vec{k}s)] - N[\omega(\vec{k}s) + \omega_t(\vec{\lambda})] \right\} \times \dots$$

$$\dots \delta [\omega(\vec{k}s) - \omega_p(\vec{k}') + \omega_t(\vec{\lambda})] \quad (\text{III}, 141)$$

Nous avons posé :

$$D_{s\ell t} = \frac{|b(\vec{k}_s, -\vec{k}'_t, \vec{\lambda}t)|^2}{\omega^2(\vec{k}_s) \omega_\ell^2(\vec{k}') \omega_t^2(\vec{\lambda})} \quad (\text{III}, 142)$$

En appelant v_ℓ et v_t les vitesses de groupe des phonons respectivement longitudinaux et transversaux, en supposant le spectre des phonons isotrope et enfin en négligeant la dispersion des fréquences acoustiques nous obtenons l'expression :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t} = \frac{9V_c}{\pi \hbar^2} \frac{v_t}{v_\ell^2} \sum_s \frac{D_{s\ell t}}{v_s^2} \int \omega^2 (\omega + \omega_t(\vec{\lambda}))^2 [N(\omega) - N(\omega + \omega_t(\vec{\lambda}))] d\omega \quad (\text{III}, 143)$$

Deux cas sont à considérer :

$$\underline{-s = t; \text{ processus } l \rightleftharpoons t+t}$$

La fréquence ω doit satisfaire à la condition :

$$\frac{1 - \frac{v_t}{v_\ell}}{1 + \frac{v_t}{v_\ell}} \omega_t(\vec{\lambda}) < \omega < \frac{1 + \frac{v_t}{v_\ell}}{1 - \frac{v_t}{v_\ell}} \omega_t(\vec{\lambda}) \quad (\text{III}, 144)$$

Nous obtenons en appelant $\omega_{\ell D}$ la fréquence de Debye de la branche longitudinale :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t}(t\ell) = \frac{720 N D_{t\ell t} K_B T \omega_t^4(\vec{\lambda})}{\hbar^3 \omega_{\ell D}^3} \frac{3 + \left(\frac{v_t}{v_\ell}\right)^2}{\left[1 - \left(\frac{v_t}{v_\ell}\right)^2\right]^3} \quad (\text{III}, 145)$$

$$\underline{-s = l; \text{ processus } : l \rightleftharpoons l+t}$$

La fréquence ω doit satisfaire à la condition

$$\left(\frac{v_\ell}{v_t} - 1\right) \frac{\omega_t(\vec{\lambda})}{2} < \omega < \omega_{\ell D} \quad (\text{III}, 146)$$

En divisant le champ d'intégration défini ci-dessus en deux domaines, l'un s'étendant de 0 à $\omega_{\ell D}$, l'autre de 0 à $(v_\ell/v_t - 1)\omega_t(\vec{\lambda})/2$ et en faisant la différence des intégrations effectuées sur ces domaines, nous obtenons sachant que $\omega_t(\vec{\lambda})$ est négligeable devant $\omega_{\ell D}$ l'expression :

$$\Gamma_{\lambda t}^{(1)}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell t} v_t}{\pi \hbar^2 v_\ell^4} \omega_t(\vec{\lambda}) \int_0^{\omega_{\ell D}} \omega^4 \left(-\frac{\partial N(\omega)}{\partial \omega} \right) d\omega - \frac{9\pi N D_{\ell\ell t} \omega_t^4(\vec{\lambda})}{4 \hbar^3 \omega_{\ell D}^3} \left(\frac{v_\ell}{v_t} - 1 \right)^2 \left(2 + \frac{v_\ell}{v_t} \right) \frac{v_t}{v_\ell} K_B T \quad (\text{III}, 147)$$

- à haute température nous obtenons pour le premier terme de (III,147) :

$$\Gamma_{\lambda t}^{(1)}(\ell\ell) = \frac{18 \pi N D_{\ell\ell t} v_t \omega_t(\vec{\lambda})}{\hbar^3 v_\ell} K_B T \quad (\text{III}, 148)$$

Ce terme est nettement supérieur au deuxième terme de (III,147) et à l'élargissement $\Gamma_{\lambda t}^{(1)}(\ell\ell)$ donné par (III,145) (dans le rapport $\omega_{\ell D}^3 / \omega_t^3(\vec{\lambda})$); nous pouvons donc écrire pour le cas des hautes températures :

$$\Gamma_{\lambda t} = \frac{18 \pi N D_{\ell\ell t} v_t \omega_t(\vec{\lambda}) K_B T}{\hbar^3 v_\ell} \quad (\text{III}, 149)$$

- à basse température ($T \ll \Theta$) nous obtenons en supposant $\hbar \omega_t(\vec{\lambda}) < K_B T$

$$\Gamma_{\lambda t}^{(1)}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell t} v_t}{\pi \hbar^2 v_\ell^4} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \omega_t(\vec{\lambda}) \left(\frac{K_B T}{\hbar} \right)^4 \quad (\text{III}, 150)$$

Le deuxième terme de (III,147) est avec $\Gamma_{\lambda t}^{(1)}(\ell\ell)$ dans le rapport $(\hbar \omega_t(\vec{\lambda}) / K_B T)^3$; il est donc tout à fait négligeable si bien que nous avons à basse température :

$$\Gamma_{\lambda t} = \frac{9V_c D_{\ell\ell t} v_t}{\pi \hbar^2 v_\ell^4} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \omega_t(\vec{\lambda}) \left(\frac{K_B T}{\hbar} \right)^4 \quad (\text{III}, 151)$$

En écrivant $D_{\ell\ell t} = A_{\ell\ell t} / v_\ell^4 v_t^2$ nous obtenons pour le coefficient d'atténuation d'un phonon transversal :

$$\alpha(\omega_t) = \frac{\Gamma_t}{v_t} = \frac{12 \pi^3 V_c A_{\ell\ell t}}{5 \hbar^2 v_t^2 v_\ell^8} \left(\frac{K_B T}{\hbar} \right)^4 \omega_t \quad (\text{III}, 152)$$

Cette formule constitue le résultat bien connu que Landau et Rumer (17) ont obtenu pour l'atténuation d'un phonon transversal dans un solide isotrope.

Dans les formules que nous avons établies nous avons négligé toute interaction anharmonique des phonons thermiques $(\vec{k} \ 1)$ et $(\vec{k}' \ 1)$ avec d'autres phonons. Les phonons thermiques ont été traités comme des particules " nues " qui n'ont pas été " habillées " par leur interaction avec d'autres phonons dans le solide. Cette description n'est valable que si la durée des collisions des phonons thermiques est courte par rapport à la durée moyenne qui sépare deux collisions successives. Mais s'il n'en est pas ainsi, il faut tenir compte dans le calcul de perturbation des processus qui contiennent les interactions anharmoniques des phonons longitudinaux et qui correspondent essentiellement aux processus à quatre phonons et plus. Kwok (19) trouve que les termes successifs de ce calcul de perturbation sont proportionnels à des puissances de $\omega_t \tau_\ell$ où τ_ℓ est le temps de relaxation des phonons longitudinaux à la fréquence thermique. Lorsque T est inférieure à la température de Debye Θ , τ_ℓ est proportionnel à T^{-5} (19). Ainsi lorsque $\omega_t(\vec{\lambda}) \tau_\ell$ est très supérieur à l'unité les résultats énoncés ci-dessus sont valables. Cette condition est favorisée par des hautes fréquences et des basses températures. Par contre, si la fréquence ω_t est si basse ou la température si élevée que $\omega_t(\vec{\lambda}) \tau_\ell$ devienne inférieur à l'unité, les termes successifs du calcul de perturbation sont comparables et la théorie des perturbations n'est plus applicable. Il faut alors considérer des interactions entre le phonon Brillouin $(\vec{\lambda} \ t)$ avec les deux phonons longitudinaux $(\vec{k} \ 1)$ et $(\vec{k}' \ 1)$ qui contiennent les corrections anharmoniques à tous les ordres de perturbation. Pour établir la formule de $\Gamma_{\vec{\lambda} \ t}$ valable pour n'importe quelle fréquence $\omega_t(\vec{\lambda})$, Kwok (18) utilise l'expression de la self-énergie du phonon $(\vec{\lambda} \ t)$ qui contient les fonctions de Green exactes relatives à ce phonon. Il est possible de retrouver ce résultat en remplaçant dans (III, 141) la distribution de Dirac par une fonction de Lorentz :

$$\delta \left[\omega_\ell(\vec{k}) - \omega_\ell(\vec{k}') + \omega_t(\vec{\lambda}) \right] = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\vec{k} \ell} + \Gamma_{\vec{k}' \ell}}{\left[\omega_\ell(\vec{k}) - \omega_\ell(\vec{k}') + \omega_t(\vec{\lambda}) \right]^2 + (\Gamma_{\vec{k} \ell} + \Gamma_{\vec{k}' \ell})^2} \quad (\text{III}, 153)$$

$\Gamma_{\vec{k} \ell}$ et $\Gamma_{\vec{k}' \ell}$ sont les coefficients d'amortissement des phonons longitudinaux $(\vec{k} \ 1)$ et $(\vec{k}' \ 1)$. Les fréquences $\omega_\ell(\vec{k})$, $\omega_\ell(\vec{k}')$ et $\omega_t(\vec{\lambda})$ ainsi que les vitesses v_ℓ et v_t sont désormais des quantités renormalisées.

Nous avons pour $\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell)$ l'expression :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell) = \frac{36\pi V_c D_{\ell\ell t} \omega_t(\vec{\lambda})}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int d^3\vec{k} \omega_{\ell}(\vec{k}) \left[\omega_{\ell}(\vec{k}) + \omega_t(\vec{\lambda}) \right] \left[N(\omega_{\ell}(\vec{k})) - N(\omega_{\ell}(\vec{k}) + \omega_t(\vec{\lambda})) \right] \dots$$

$$\dots \times \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\vec{k}\ell} + \Gamma_{\vec{k}+\vec{\lambda}\ell}}{\left[\omega_{\ell}(\vec{k}) - \omega_{\ell}(\vec{k}+\vec{\lambda}) + \omega_t(\vec{\lambda}) \right]^2 + \left[\Gamma_{\vec{k}\ell} + \Gamma_{\vec{k}+\vec{\lambda}\ell} \right]^2} \quad (\text{III}, 154)$$

En tenant compte de l'ordre de grandeur relatif de $\omega_t(\vec{\lambda})$ et de $\omega_{\ell D}$ nous pouvons écrire en appelant θ l'angle que font $\vec{k}$ et $\vec{\lambda}$ et ρ le rapport v_{ℓ}/v_t :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell t} \omega_t^2(\vec{\lambda})}{\pi \hbar^2 v_{\ell}^3} \int_0^{\omega_{\ell D}} \omega^4 d\omega \left(-\frac{\partial N(\omega)}{\partial \omega} \right) \int_0^{\pi} \frac{2 \Gamma_{\ell}(\omega) \sin \theta d\theta}{\left[\omega + \omega_t(\vec{\lambda}) - \sqrt{\omega^2 + \rho^2 \omega_t^2(\vec{\lambda}) + 2\rho \omega \omega_t(\vec{\lambda}) \cos \theta} \right]^2 + 4 \Gamma_{\ell}^2(\omega)}$$

(III, 155)

L'intégration sur θ permet d'obtenir l'expression :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell t} \omega_t(\vec{\lambda})}{\pi \hbar^2 \rho v_{\ell}^3} \int_0^{\omega_{\ell D}} \omega^4 d\omega \left(-\frac{\partial N(\omega)}{\partial \omega} \right) \frac{1}{\pi} \left[\text{Arc tg} \frac{(\rho+1)\omega_t(\vec{\lambda})}{2\Gamma_{\ell}(\omega)} + \text{Arc tg} \frac{(\rho-1)\omega_t(\vec{\lambda})}{2\Gamma_{\ell}(\omega)} \right]$$

(III, 156)

Nous avons supposé les fréquences acoustiques isotropes et sans dispersion. Dans l'expression de $\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell)$ nous avons négligé un terme de l'ordre de $\Gamma_{\ell}(\omega)/\omega_t(\vec{\lambda})$. En remarquant que l'intégrande de (III, 156) présente un maximum aigu lorsque ω est égale à la fréquence thermique $K_B T / \hbar$ nous pouvons écrire en remplaçant dans $\Gamma_{\ell}(\omega)$ ω par $K_B T / \hbar$:

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell t}}{\pi \hbar^2 \rho v_{\ell}^3} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \left(\frac{K_B T}{\hbar} \right)^4 \omega_t(\vec{\lambda}) \frac{1}{\pi} \left[\text{Arc tg} \frac{(\rho+1)\omega_t(\vec{\lambda})}{2\Gamma_{\ell}} + \text{Arc tg} \frac{(\rho-1)\omega_t(\vec{\lambda})}{2\Gamma_{\ell}} \right]$$

(III, 157)

Lorsque $\omega_t(\vec{\lambda})/\Gamma_{\ell} = \omega_t(\vec{\lambda}) \tau_{\ell}$ est supérieur à l'unité les arcs tangente tendent vers $\pi/2$ et nous obtenons à la limite la loi de Landau et Rumer (III, 152). Dans le cas contraire ($\text{Arc tg } x \sim x$), nous avons :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}t}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell t}}{\pi^2 \hbar^2 v_{\ell}^3} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \left(\frac{K_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{\omega_t(\vec{\lambda})}{\Gamma_{\ell}} \omega_t(\vec{\lambda})$$

(III, 158)

A basse température Γ_{ℓ} est proportionnel à T^5 et $\Gamma_{\lambda t}(\ell\ell)$ est inversement proportionnel à T .

A haute température nous obtenons à partir de (III,156) :

$$\Gamma_{\lambda t}(\ell\ell) = \frac{18\pi N D_{\ell\ell t} K_B T \omega_t^2(\vec{\lambda})}{\hbar^3 \Gamma_{\ell}} \quad (\text{III}, 159)$$

Γ_{ℓ} étant proportionnel à T , nous remarquons que $\Gamma_{\lambda t}(\ell\ell)$ est dans ce cas indépendant de T .

-b - Atténuation d'un phonon acoustique longitudinal

Les processus possibles sont décrits symboliquement par les relations

$$\ell \rightleftharpoons t + \ell \qquad \ell \rightleftharpoons t + t \quad (\text{III}, 160)$$

Nous trouvons pour $\Gamma_{\lambda \ell}$ l'expression :

$$\Gamma_{\lambda \ell} = \frac{9\pi N D_{\ell\ell t} v_{\ell}}{8 \hbar^3 \omega_{\ell D}^3 v_t} \left[3 \left(\frac{v_{\ell}}{v_t} \right)^2 - 2 \right] K_B T \omega_{\ell}^4(\vec{\lambda}) + \frac{36\pi N D_{\ell\ell t}}{\hbar^3 \omega_{\ell D}^3} \frac{\left[\left(\frac{v_{\ell}}{v_t} \right)^2 + 3 \right] \left[3 \frac{v_{\ell}}{v_t} + 1 \right]}{\left[\left(\frac{v_{\ell}}{v_t} \right)^2 - 1 \right]^3} K_B T \omega_{\ell}^4(\vec{\lambda}) \quad (\text{III}, 161)$$

En comparant cette expression à celle de $\Gamma_{\lambda t}$ donnée par (III,158) nous trouvons :

$$\frac{\Gamma_{\lambda \ell}}{\Gamma_{\lambda t}} \sim \left(\frac{\hbar \omega_{\ell}(\vec{\lambda})}{K_B T} \right)^3 \ll 1 \quad (\text{III}, 162)$$

Or, des mesures expérimentales du coefficient d'atténuation d'une onde sonore longitudinale à la fréquence ultrasonique de 10^9 hertzs environ et à une température de 30°K montrent que $\Gamma_{\lambda \ell}$ et $\Gamma_{\lambda t}$ sont du même ordre de grandeur (20). l'explication proposée par Kwok (18) d'une part, Gurevich et Shklovskii d'autre part (21) réside dans la possibilité d'existence d'un processus d'interaction de trois phonons longitudinaux $1 \rightleftharpoons 1+1$ dont les vecteurs de propagation sont collinéaires. Ce processus ne serait pas dû à l'anisotropie du spectre de fréquence, d'ailleurs sans grande importance, mais à la durée de vie finie des phonons thermiques. Cette durée de vie finie constitue une incertitude sur l'énergie, suffisante pour assurer la conservation de l'énergie dans le processus d'interaction de trois phonons longitudinaux. Le défaut de conservation de l'énergie Ω ne peut provenir

que de la dispersion des fréquences. Nous avons :

$$\Omega = \omega_{\ell}(\vec{k}) + \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) - \omega_{\ell}(\vec{k}') \quad (\text{III}, 163)$$

avec :

$$k'^2 = k^2 + \lambda^2 + 2\lambda k \cos \theta \quad (\text{III}, 164)$$

Comme seules les valeurs de k très supérieures à λ de l'ordre de $K_B T / \hbar v_{\ell}$ contribuent au coefficient d'amortissement nous pouvons écrire :

$$\omega_{\ell}(\vec{k}') = \omega_{\ell}(\vec{k}) + \frac{\partial \omega_{\ell}}{\partial k} \lambda \cos \theta \quad (\text{III}, 165)$$

d'où :

$$\Omega = \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) \left[1 - \frac{1}{v_{\ell}} \frac{\partial \omega_{\ell}(k)}{\partial k} \cos \theta \right] \quad (\text{III}, 166)$$

Si $\omega_{\ell}(\vec{k})$ a une dispersion normale nous trouvons, en utilisant pour calculer $\Gamma_{\lambda \ell}^2(k\ell)$ une expression analogue à (III, 141), un résultat nul. Nous pouvons prendre $\omega_{\ell}(\vec{k})$ de la forme :

$$\omega_{\ell}(\vec{k}) = v_{\ell} k \left[1 - \zeta a^2 k^2 \right] \quad (\text{III}, 167)$$

v_{ℓ} est une vitesse longitudinale renormalisée, a est la constante du réseau, ζ est un paramètre de l'ordre de $1/3\pi^2$. Nous trouvons ainsi :

$$\Omega(\cos \theta) = \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) \left[1 - (1 - 3\zeta a^2 k^2) \cos \theta \right] \quad (\text{III}, 168)$$

Comme $\zeta a^2 k^2$ reste très inférieur à l'unité nous voyons que Ω est minimal lorsque θ est nul, c'est à dire lorsque les vecteurs $\vec{k}$, $\vec{k}'$ et $\vec{\lambda}$ sont collinéaires. Nous avons :

$$\Omega_{\min} = 3\zeta a^2 k^2 \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) \quad (\text{III}, 169)$$

Comme k correspond essentiellement à la fréquence thermique nous pouvons écrire :

$$\Omega_{\min} = 3\zeta a^2 \left(\frac{K_B T}{\hbar v_{\ell}} \right)^2 \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) \quad (\text{III}, 170)$$

La fréquence de Debye longitudinale étant égale à $\omega_{\ell D} = \pi v_{\ell} / a$ nous avons :

$$\Omega_{\min} = 3\zeta \pi^2 \left(\frac{K_B T}{\hbar \omega_{\ell D}} \right)^2 \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) = 3\zeta \pi^2 \left(\frac{T}{\Theta_{\ell}} \right)^2 \omega_{\ell}(\vec{\lambda}) \quad (3\zeta \pi^2 \sim 1) \quad (\text{III}, 171)$$

Si le défaut de conservation de l'énergie $\Omega_{\min}$ est compensé par l'incertitude $\Gamma_{\vec{k}\ell} + \Gamma_{\vec{k}'\ell}$ où $\Gamma_{\vec{k}\ell}$ représente l'amortissement total du phonon $(\vec{k}\ell)$, le coefficient d'atténuation du phonon $(\vec{\lambda}\ell)$ est donné par une loi analogue à celle

de Landau et Rumer pour les phonons transversaux.

En utilisant les expressions (III,155) (III,167) et (III,168) nous pouvons établir pour $\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell)$ la formule :

$$\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell} \omega_\ell^2(\vec{\lambda})}{\pi \hbar^2 v_\ell^3} \int_0^{\omega_{\ell D}} \omega^4 d\omega \left(- \frac{\partial N(\omega)}{\partial \omega} \right) \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{2 \Gamma_\ell(\omega) \sin \theta d\theta}{\omega_\ell^2(\vec{\lambda}) \left[1 - \left(1 - 3\zeta \pi^2 \frac{\omega^2}{\omega_{\ell D}^2} \right) \cos \theta \right]^2 + 4 \Gamma_\ell^2(\omega)} \quad (\text{III}, 172)$$

L'intégration sur θ conduit au résultat :

$$\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell} \omega_\ell(\vec{\lambda})}{\pi \hbar^2 v_\ell^3} \int_0^{\omega_{\ell D}} \omega^4 d\omega \left(- \frac{\partial N(\omega)}{\partial \omega} \right) \frac{1}{\pi} \left[\text{Arc tg} \frac{\omega_\ell(\vec{\lambda})}{\Gamma_\ell(\omega)} - \text{Arc tg} \frac{\Omega_{\min}(\omega)}{2 \Gamma_\ell(\omega)} \right] \quad (\text{III}, 173)$$

Nous avons négligé des termes en $(\omega/\omega_{\ell D})^2$ ou en $(T/\Theta_\ell)^2$ qui tendent vers zéro lorsque $T \ll \Theta_\ell$. En remplaçant dans $\Gamma_\ell(\omega)$ et $\Omega_{\min}(\omega)$, ω par la fréquence thermique nous obtenons :

$$\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell}}{\pi \hbar^2 v_\ell^3} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{\omega_\ell(\vec{\lambda})}{\pi} \left[\text{Arc tg} \frac{\omega_\ell(\vec{\lambda})}{\Gamma_\ell} - \text{Arc tg} \frac{\omega_\ell(\vec{\lambda})}{\Gamma_\ell} \xi_\ell \right] \quad (\text{III}, 174)$$

avec : $\xi_\ell = \frac{3\zeta \pi^2}{2} \left(\frac{T}{\Theta_\ell} \right)^2$ (III, 175)

Nous remarquons, d'après cette dernière expression, qu'il y a trois domaines différents de fréquences à considérer.

$$- 1 - \omega_\ell(\vec{\lambda})/\Gamma_\ell \gg 1 \quad \text{mais} \quad \omega_\ell(\vec{\lambda}) \xi_\ell / \Gamma_\ell \ll 1$$

C'est le cas des hautes fréquences où l'incertitude Γ_ℓ sur l'énergie compense le défaut de conservation $\omega_\ell(\vec{\lambda}) \xi_\ell$. Nous retrouvons effectivement la loi de Landau et Rumer :

$$\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell}}{2\pi \hbar^2 v_\ell^3} \frac{4\pi^4}{15} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \omega_\ell(\vec{\lambda}) \quad (\text{III}, 176)$$

$$\text{-- 2 --} \quad \omega_\ell(\vec{\lambda})/\Gamma_\ell \gg 1 \quad \text{mais} \quad \omega_\ell(\vec{\lambda}) \xi_\ell/\Gamma_\ell \gg 1$$

Nous pouvons déduire de (III,174) l'expression :

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell}}{\pi^2 \hbar^2 v_\ell^3} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \left(\frac{\kappa_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{\Gamma_\ell}{\xi_\ell} \quad (\text{III},177)$$

A basse température Γ_ℓ est proportionnel à T^5 , ξ_ℓ à T^2 donc $\Gamma_{\vec{\lambda}\ell}(\ell\ell)$ est proportionnel à T^7/ξ_ℓ . Nous devons remarquer en outre que $\Gamma_{\vec{\lambda}\ell}(\ell\ell)$ ne dépend plus de la fréquence $\omega_\ell(\vec{\lambda})$. Il existe donc un domaine de fréquence où les raies Brillouin longitudinales ont une largeur constante quelle que soit leur fréquence $\omega_\ell(\vec{\lambda})$. Nous établirons ci-dessous que les fréquences qui obéissent à la loi (III,177) sont supérieures à celles qui obéissent à la loi de Landau et Rumer (III,176).

$$\text{-- 3 --} \quad \omega_\ell(\vec{\lambda})/\Gamma_\ell \ll 1 \quad \text{et} \quad \omega_\ell(\vec{\lambda}) \xi_\ell/\Gamma_\ell \ll 1$$

Pour ce domaine des basses fréquences nous obtenons pour $\xi_\ell \ll 1$

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell}}{\pi^2 \hbar^2 v_\ell^3} \left(\frac{4\pi^4}{15} \right) \left(\frac{\kappa_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{\omega_\ell^2(\vec{\lambda})}{\Gamma_\ell} \quad (\text{III},178)$$

Cette expression est identique à la formule (III,158) relative aux phonons transversaux. Ce résultat peut-être obtenu à partir de l'équation de Boltzmann pour les phonons, comme l'a fait Akhiezer (22) pour étudier l'atténuation du son dans la limite hydrodynamique.

Nous pouvons retrouver ces différents résultats à partir d'une expression plus générale de (III,173). Pour l'établir nous choisissons

$$\Gamma_\ell(\omega) \text{ de la forme } C_\ell \omega^n.$$

Dans le cas où $\omega_\ell(\vec{\lambda})$ est très supérieure à $\Gamma_\ell(\omega)$ nous pouvons écrire à partir de (III,173) en posant $\hbar\omega/\kappa_B T = x$:

$$\Gamma_{\vec{\lambda}\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell} \omega_\ell(\vec{\lambda})}{\pi^2 \hbar^2 v_\ell^3} \left(\frac{\kappa_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{\Theta_\ell/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \text{Arc tg} \left(\frac{x}{x_1} \right)^{n-2} dx \quad (\text{III},179)$$

Nous avons posé :

$$x_1 = \frac{3\pi^2 \xi}{2} \frac{\omega_\ell(\vec{\lambda})}{\Gamma_\ell(\omega_{\ell 0})} \left(\frac{\Theta_\ell}{T} \right)^{n-2} \quad \text{avec} \quad \Gamma_\ell(\omega_{\ell 0}) = C_\ell \omega_{\ell 0}^n \quad (\text{III},180)$$

Nous supposons $T \ll \Theta_\ell$. Deux cas sont à considérer :

$\ll 1$

Nous obtenons la formule de Landau et Rumer(III,176).

$\gg 1$

En développant l'arc tangente au premier ordre nous pouvons établir l'expression :

$$\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell) = \frac{9V_c D_{\ell\ell\ell} \omega_{\ell D}^4}{\pi^2 \hbar^2 v_\ell^3} \frac{2 \Gamma_\ell(\omega_{\ell D})}{3 \pi^2 \zeta} \left(\frac{T}{\Theta_\ell} \right)^{n+2} \frac{1}{(n+2)!} Z(n+2) \quad (\text{III}, 181)$$

$$Z(n) \text{ est la fonction zéta de Riemann : } Z(n) = \sum_{k=1}^{\infty} (1/n^k)$$

Nous remarquons que $\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell)$ est indépendant de $\omega_\ell(\vec{\lambda})$; si $\Gamma_\ell(\omega)$ est de la forme $C_\ell \omega^5$ nous voyons que $\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell)$ est proportionnel à T^7/ζ comme nous avons pu le déduire de (III,177).

Si l'amortissement du phonon longitudinal par les défauts ponctuels est plus important que l'amortissement par l'anharmonicité, $\Gamma_\ell(\omega)$ est de la forme $C'_\ell \omega^4$ si bien que $\Gamma_{\lambda\ell}(\ell\ell)$ est proportionnel à T^6 .

Une analyse numérique de l'intégrande de (III,179) montre que la valeur de x qui contribue le plus à l'intégrale est solution de l'équation :

$$x \frac{e^x + 1}{e^x - 1} = 4 + \frac{2(n-2)}{\pi}$$

La racine en est approximativement : $x \approx 4 + 2(n-2)/\pi$. Nous voyons ainsi que l'on passe de la forme(III,176) de Landau et Rumer à la forme (III,181) indépendante de $\omega_\ell(\vec{\lambda})$ dès que x_1 dépasse une certaine valeur de l'ordre de $4 + 2(n-2)/\pi$. Dans le cas particulier de $n = 5$, cette valeur critique est de l'ordre de 6. En utilisant(III,180) nous pouvons calculer pour $n = 5$ la valeur critique ω_1 de la fréquence $\omega_\ell(\vec{\lambda})$ associée à la valeur critique de x_1 ; nous obtenons :

$$\omega_1 = 6^3 \frac{2}{3 \pi^2 \zeta} \Gamma_\ell(\omega_{\ell D}) \left(\frac{T}{\Theta_\ell} \right)^3 \quad (\text{III}, 182)$$

Nous pouvons prendre pour $\Gamma_\ell(\omega)$ l'expression établie par Slominskii qui n'est valable que pour les phonons longitudinaux thermiques :

$$\Gamma_{\ell}(\omega) \approx \omega \frac{(\hbar \omega)^4}{M v_{\ell}^2 (K_{\theta} \Theta_{\ell})^3} \quad (\text{III}, 183)$$

où M est la masse de la maille cristalline. En appelant a le paramètre cristallin nous obtenons en remplaçant $\Gamma_{\ell}(\omega)$ par (III, 183) dans (III, 182):

$$\omega_1 = \frac{144 \hbar}{\zeta M a^2} \left(\frac{T}{\Theta_{\ell}} \right)^3 \quad (\text{III}, 184)$$

Nous avons utilisé la relation : $K_{\theta} \Theta_{\ell} = \hbar \omega_{\ell D} = \hbar \pi v_{\ell} / a$.

Pour une fréquence Brillouin $\omega_{\ell}(\vec{\lambda})$ fixée (par les conditions expérimentales) les inégalités $x_1 \gg 1$ ou $x_1 \ll 1$ définissent une température critique T_c qui dans le cas où n est égale à 5 est de la forme :

$$T_c = \left(\frac{3\pi^2 \zeta}{2} \frac{M a^2 \omega_{\ell}(\vec{\lambda})}{\hbar \pi^2} \right)^{1/3} \Theta_{\ell}$$

- Si T est très supérieure à T_c l'atténuation du phonon ($\vec{\lambda} \ell$) est régie par la loi de Landau et Rumer (III, 176).

- Si T est très inférieure à T_c le coefficient d'amortissement de ($\vec{\lambda} \ell$) qui ne dépend plus de $\omega_{\ell}(\vec{\lambda})$ est donné par l'expression (III, 181) ou (III, 177).

Un calcul montre que T_c est de l'ordre de $\Theta_{\ell} / 8$

Ces conclusions ont été vérifiées expérimentalement par Nava, Arzt, Ciccarello et Dransfeld (20). Les valeurs des coefficients d'atténuation calculées à partir des formules établies dans ce travail sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

C H A P I T R E I V

ETUDE DE LA DIFFUSION BRILLOUIN STIMULEE PAR UN CRISTAL.

L'utilisation des lasers à rubis dans l'étude de l'interaction d'un rayonnement lumineux avec la matière a permis l'observation et l'analyse de phénomènes liés au caractère non linéaire de cette interaction. Ces phénomènes constituent dans leur ensemble l'optique non linéaire dont les fondements ont été largement développés par Bloembergen (1), Akhmanov et Khokhlov (2). Durant ces dernières années, l'optique non linéaire est devenue un domaine important de la physique actuelle et n'a cessé de susciter de très nombreux travaux.

Dans ce chapitre, nous étudions la diffusion Brillouin stimulée par un cristal en résolvant directement les équations d'évolution des opérateurs qui décrivent le phénomène de diffusion. Nous analysons également les différents résultats obtenus.

I - GENERALITE SUR LA DIFFUSION STIMULEE DE LA LUMIERE.

Le caractère essentiel de la diffusion stimulée de la

lumière réside certainement dans le fait que l'intensité diffusée n'est plus, comme pour la diffusion ordinaire, une fonction linéaire des dimensions de l'échantillon diffusant ou du temps mis par la lumière pour le traverser. Si le processus de diffusion stimulée se réduit à une interaction paramétrique des ondes lumineuse et acoustique (3), la croissance non linéaire de l'intensité diffusée se produit brusquement lorsque l'intensité de la source excitatrice dépasse une valeur critique. En plus d'un rayonnement lumineux diffusé, il se crée simultanément un faisceau d'ultrasons ou d'hypersons dont la fréquence dépend de l'angle de diffusion.

La diffusion Brillouin stimulée dans des cristaux de quartz et de saphire a été découverte par Chiao, Townes et Stoicheff (4) (5). Ce même phénomène a été étudié dans certains liquides par Brewer et Rieckhoff (6) (7), dans les solides amorphes par Mash, Morozov, Starunov, Tiganov et Fabelinskii (8), et dans les gaz par ces derniers auteurs (9), par Hagenlocker et Eado (10), et également par Rank, Wiggins, Wick et Easturan (11).

La puissance des laser utilisés dans ces travaux variait de 100 MW à 300 MW, et l'impulsion durait environ 10^{-8} seconde. La lumière diffusée était observée à des angles de 0° ou 180° . Généralement seules les composantes Stokes apparaissaient dans le spectre de diffusion. L'observation des raies anti-Stokes nécessite des lasers de plus grande puissance, l'emploi d'un laser de 500 MW a

permis l'observation de raies anti-Stokes dans le quartz (12). Des auteurs ont étudié des diffusions multiples dans les liquides (13) et les solides (14).

La fréquence des ultrasons créés lors du phénomène de diffusion Brillouin stimulée varie de 0 lorsque l'angle de diffusion est nul à 10^{11} c/s lorsque cet angle vaut 180° , pour des cristaux comme le diamant ou le saphire. Les fréquences ultrasonores les plus basses ont été obtenues par Hsu et Kavage (15) dans leurs travaux sur l'effet Brillouin stimulé dans des cristaux anisotropes. Ils détectèrent à l'aide d'un récepteur piézo-électrique des ultrasons de $7,5 \cdot 10^7$ c/s. Pour un cristal anisotrope, en effet, la relation de Brillouin s'écrit :

$$\Omega = \omega \frac{v}{c} \left[(n_1 - n_2)^2 + 4 n_1 n_2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^{1/2}$$

Ω est la fréquence angulaire des ultrasons, v leur vitesse ;

ω est la fréquence angulaire de la lumière excitatrice, c la vitesse de la lumière dans le vide. n_1 et n_2 sont les indices de réfraction du cristal respectivement pour le rayonnement incident et le rayonnement diffusé. Pour un angle de diffusion $\theta = 0$, Ω est donnée par la relation :

$$\Omega = \omega \frac{v}{c} (n_1 - n_2)$$

Pour un cristal de quartz, Ω vaut $7,5 \cdot 10^7$ c/s.

Un phénomène qui accompagne souvent l'effet Brillouin stimulé est la destruction de la région du cristal ou du solide amorphe où a été focalisé le faisceau laser. Le mécanisme de cette fracture n'est pas encore bien connu et les causes de ce phénomène semblent varier avec les conditions expérimentales. Giulano (16) considère que la destruction de la région de focalisation est due à la forte absorption des phonons créés par un effet Brillouin stimulé. Il montre que la destruction observée ne peut provenir d'une onde de choc au sein d'un plasma, d'une pression de radiation ou des phonons optiques créés par un effet Raman stimulé. Whiteman et Wilson (17) pensent aussi que l'absorption des phonons créés par effet Brillouin stimulé est la cause de la fracture d'un diamant qu'ils ont soumis à un rayonnement laser très puissant et très focalisé. Ashkinadze, Vladimirov et leurs collaborateurs (18) arrivent à la même conclusion en ce qui concerne des cristaux, des verres et des matières plastiques. Brewer et Rieckhoff (6) suggèrent, eux, que la fracture des échantillons étudiés est liée directement à une onde explosive résultant de l'absorption d'une partie de l'énergie incidente par un plasma. Brewer (19) a, en effet, observé des destructions de cristaux de MgO et de FLi sans aucune production d'effet Brillouin stimulé. Belikova et Sviridenkov (20) ont fracturé un cristal de rubis en le soumettant au rayonnement d'un laser à rubis et ont déduit que la fracture est due à une absorption résonante de lumière à deux photons. Harper (21)

montre que l'énergie ultrasonore absorbée est trop faible pour expliquer tout phénomène de fracture. Belyaev et ses collaborateurs (22) ont observé que les phénomènes de fracture s'accompagnent de triboluminescence. Bömmel et Dransfeld (23), Nava et ses collaborateurs (24), Chernets et Gonopolskii (25) ont montré que l'absorption d'ultrasons dans un cristal de quartz est une fonction décroissante de la température qui s'annule à la température de l'hélium liquide. Cependant, même à la température de l'hélium liquide, les phénomènes de fracture se sont manifestés. Seules la forme et les dimensions de la région fracturée sont modifiées par rapport aux expériences effectuées à la température ordinaire. Par contre, à la température de l'azote liquide (80° K), tout phénomène de cassure disparaît, du moins dans des cristaux de quartz, bien qu'il se produise un effet Brillouin stimulé. Il semblerait que les constantes élastiques du quartz subissent des déformations minimales à 80° K et que ces déformations croissent très rapidement dès que la température s'écarte de cette valeur.

L'effet Brillouin stimulé n'est pas nécessairement accompagné de cassure dans l'échantillon. L'énergie du faisceau laser incident capable de stimuler un effet Brillouin n'est pas toujours suffisante pour provoquer des phénomènes de fracture (26). Dans ce cas, le seuil de cassure est plus élevé que le seuil de stimulation d'un effet Brillouin.

Dans la théorie que nous formulons par la suite, nous supposons que les conditions de fracture sont évitées. Nous supposons également que les constantes élastiques du cristal diffusant ne varient pas avec les coordonnées du point considéré dans le cristal, c'est-à-dire qu'elles ne sont pas modifiées par le phénomène de diffusion stimulée. Ces conditions peuvent être réalisées en utilisant un laser dont la puissance est voisine de celle du seuil de stimulation d'un effet Brillouin.

II . FORMULATION DE L'EFFET BRILLOUIN STIMULE. AMPLIFICATION PARAMETRIQUE.

Nous reprenons la théorie de l'effet Brillouin stimulé en résolvant directement les équations d'évolution des opérateurs de création et d'annihilation des photons et des phonons mis en jeu dans le processus de diffusion.

Nous étudions la diffusion du rayonnement émis par un laser à rubis par les ondes acoustiques d'un cristal. L'interaction entre photons et phonons crée un faisceau lumineux diffusé et un faisceau d'hypersons. Lorsque l'intensité du rayonnement laser atteint et dépasse une valeur suffisante, les effets de relaxation normaux sont compensés par des effets d'amplification paramétrique (27)(28) et l'on constate un accroissement de l'intensité lumineuse diffusée et de l'intensité hypersonore.

Les notations que nous utilisons sont celles du chapitre I. Nous les rappelons brièvement. Nous considérons un cristal ionique de dimensions finies ; nous appelons N le nombre de maille du cristal diffusant, V_c son volume ; g est le nombre d'ions par maille. Le vecteur $\vec{m}$ repère la maille dans un système fixe lié au cristal, $\vec{j}$ le site d'un ion dans une maille. $M_{\vec{j}}$ est la masse de l'ion $\vec{j}$, $Z_{\vec{j}}$ sa charge ; $\vec{u}_{\vec{m}}^{\vec{j}}$ est le déplacement de l'ion $\vec{j}$ au voisinage de sa position d'équilibre $\vec{m} + \vec{j}$, $\vec{p}_{\vec{m}}^{\vec{j}}$ est son impulsion. Ces deux derniers opérateurs sont donnés dans le chapitre I par les expressions (I,84) et (I,85). $\vec{v}_j(\vec{k}, s)$ est le vecteur de polarisation d'un phonon de vecteur de propagation $\vec{k}$ appartenant à la branche de dispersion s ; $a_{\vec{k}s}^{\eta}$ est l'opérateur de création ou d'annihilation de ce phonon suivant que η est égal à $+1$ ou -1 . Soit $\omega(\vec{k}, s)$ sa pulsation. $\vec{K}$ représente le vecteur de propagation d'un photon de pulsation $\omega_{\vec{K}}$, de vecteur de polarisation $\vec{e}_{\vec{K}\mu}$ (transversal) μ indiquant la direction de la polarisation. Nous convenons, comme pour les phonons, d'appeler $\alpha_{\vec{K}\mu}^{\epsilon}$ l'opérateur de création ou d'annihilation de ce photon suivant que ϵ est égal à $+1$ ou -1 respectivement.

Le rayonnement laser incident, monomode et monochromatique de pulsation $\omega_{\vec{K}}$, est quantifié dans sa cavité de volume V . Il est constitué de $n_{\vec{K}, \mu}$ photons de vecteur de polarisation $\vec{e}_{\vec{K}, \mu}$.

L'hamiltonien H du système constitué par le cristal et le rayonnement est de la forme :

$$H = \sum_{\vec{k}\mu} \hbar \omega_{\vec{k}} \left(\alpha_{\vec{k}\mu}^* \alpha_{\vec{k}\mu} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{k}s} \hbar \omega(\vec{k}s) \left(a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s} + \frac{1}{2} \right) + H_1 + H_2 \quad (IV, 1)$$

Les deux premiers termes de cette expression représentent l'énergie des photons et des phonons sans interaction. H_1 est l'interaction des photons et des phonons, responsable des effets de diffusion. H_1 est donnée par l'expression :

$$H_1 = \sum_{\substack{\vec{k}\mu, \vec{k}'\mu' \\ \vec{m}, \vec{j}}} \frac{\pi \hbar Z_j^2}{M_j V} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}}} \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon} \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'} e^{-i(\varepsilon \vec{k} + \varepsilon' \vec{k}') \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}})} \quad (IV, 2)$$

H_2 représente, d'une part la relaxation des photons, d'autre part l'interaction des phonons dans le cristal due à l'anharmonicité (29)(30) et aux défauts ; ces deux interactions seront décrites par les temps de relaxation $\tau_{\vec{k}}$ et $\tau(\vec{k}, s)$. La relaxation des photons dans le cristal est due à une absorption d'énergie lumineuse liée directement à ε'' , partie imaginaire de la constante diélectrique du cristal ; nous avons :

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{\varepsilon'' \omega_{\vec{k}}}{2}$$

Le montage expérimental ou une partie seulement du montage introduit éventuellement une absorption des photons. Ainsi, par exemple, si le rayonnement diffusé est analysé dans un résonateur, les photons sont inévitablement amortis, et leur temps de relaxation τ_R est donné par la relation :

$$\frac{1}{\tau_R} = \frac{\omega_{\vec{k}}}{Q(\omega_{\vec{k}})}$$

où $Q(\omega_{\vec{k}})$ est le facteur de qualité du résonateur à la fréquence $\omega_{\vec{k}}/2\pi$ (31). Finalement, le temps de relaxation $\tau_{\vec{k}}$ résultant de ces deux sortes d'amortissement est tel que :

$$\frac{1}{\tau_{\vec{k}}} = \frac{1}{\tau_C} + \frac{1}{\tau_R}$$

L'énergie d'interaction H_1 entre photons et phonons ne peut plus être considérée comme une perturbation du système cristallin, si bien que les techniques de calcul exposées dans le chapitre I ne sont plus valables. Nous considérons alors les équations d'Heisenberg des opérateurs de création ou d'annihilation des photons et des phonons, et nous établissons la variation dans le temps de ces opérateurs.

1 - Equation d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de photons.

Soit $\alpha_{\vec{k}\mu}^\varepsilon(t)$ l'opérateur de création ou d'annihilation au temps t d'un photon de pulsation $\omega_{\vec{k}}$, de vecteur de polarisa-

tion $\vec{e}_{\vec{k}\mu}$. Son évolution dans le temps est entièrement décrite par l'équation d'Heisenberg :

$$i\hbar \frac{d \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{d t} = \left[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t), H \right] \quad (IV, 3)$$

Dans cette équation H est l'hamiltonien total du système cristal-rayonnement, donné par l'expression (V,1). La solution de cette équation est de la forme :

$$\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) = e^{i \frac{H}{\hbar} t} \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0) e^{-i \frac{H}{\hbar} t} \quad (IV, 4)$$

L'instant $t = 0$ correspond au début de l'interaction des photons émis par le laser et des phonons du cristal. En remplaçant dans (IV,3) $\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)$ par son expression (IV,4) nous pouvons écrire :

$$i\hbar \frac{d \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{d t} = e^{i \frac{H}{\hbar} t} \left[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0), H \right] e^{-i \frac{H}{\hbar} t} \quad (IV, 5)$$

Dans les calculs qui vont suivre nous ne considérerons pas le terme phénoménologique H_2 dont nous n'introduirons les effets qu'au stade final des calculs. En appelant H' l'hamiltonien $H - H_2$, nous devons résoudre l'équation :

$$i\hbar \frac{d \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{d t} = e^{i \frac{H}{\hbar} t} \left[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0), H' \right] e^{-i \frac{H}{\hbar} t} \quad (IV, 6)$$

Etant donnés les résultats suivants :

$$[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0), \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(0)] = -\varepsilon \delta_{\varepsilon, -\varepsilon'} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\mu, \mu'}$$

$$[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0), \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(0) \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0)] = -\varepsilon \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0) \delta_{\vec{k}, \vec{k}'} \delta_{\mu, \mu'}$$

nous obtenons :

$$[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0), H'] = -\varepsilon \hbar \omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0) - \varepsilon \sum_{\substack{\varepsilon' \vec{k}' \mu' \\ \vec{m} \vec{j}}} \frac{\pi \hbar Z_j^2}{M_j V} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}}} \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(0) \times \\ \exp[i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}}(0))] \quad (IV, 7)$$

L'équation (IV,6) devient donc :

$$i \hbar \frac{d \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{dt} = -\varepsilon \hbar \omega_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) - \varepsilon \sum_{\substack{\varepsilon' \vec{k}' \mu' \\ \vec{m} \vec{j}}} \frac{\pi \hbar Z_j^2}{M_j V} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}}} \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t) \times \\ \exp[i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}}(t))] \quad (IV, 8)$$

2 - Equation d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de phonons.

L'équation d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de phonons s'écrit :

$$i \hbar \frac{d a_{\vec{k}s}^{\eta}(t)}{dt} = e^{i \frac{H}{\hbar} t} [a_{\vec{k}s}^{\eta}(0), H] e^{-i \frac{H}{\hbar} t} \quad (IV, 9)$$

Comme dans le paragraphe relatif aux photons, nous ne considérerons que plus tard la contribution apportée par le terme H_2 de H . Nous devons donc calculer le commutateur de $a_{\vec{k}s}^\eta(0)$ avec H' . Nous avons :

$$\left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), H' \right] = -\eta \hbar \omega(\vec{k}s) a_{\vec{k}s}^\eta(0) + \sum_{\substack{\vec{\varepsilon} \vec{K} \vec{\mu} \\ \vec{\varepsilon}' \vec{K}' \mu'}} \sum_{\vec{m} \vec{f}} \frac{\pi \hbar Z_f^2}{M_f V} \frac{(\vec{e}_{\vec{K}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{K}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{K}} \omega_{\vec{K}'}}} \alpha_{\vec{K}\mu}^{\varepsilon}(0) \alpha_{\vec{K}'\mu'}^{\varepsilon'}(0) \times \\ \exp \left[-i(\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot (\vec{m} + \vec{f}) \right] \left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), e^{-i(\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)} \right] \quad (IV, 10)$$

D'après l'expression (I,84) de $\vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)$, il est facile de voir que le commutateur de $a_{\vec{k}s}^\eta(0)$ et de $\vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)$ est un nombre. Nous avons donc :

$$\left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), e^{-i(\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)} \right] = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-i)^p}{p!} \left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), \left\{ (\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0) \right\}^p \right] = \\ = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-i)^p}{p!} p \left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), (\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0) \right] \left\{ (\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0) \right\}^{p-1} = \\ = -i \left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), (\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0) \right] e^{-i(\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)}$$

Soit en utilisant le développement (I,84) de $\vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)$:

$$\left[a_{\vec{k}s}^\eta(0), e^{-i(\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}^{\vec{m}}(0)} \right] = i\eta \sqrt{\frac{\hbar}{2NgM_f \omega(\vec{k}s)}} \left[(\vec{\varepsilon} \vec{K} + \vec{\varepsilon}' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{f}}(\eta \vec{k}s) \right] \times$$

$$\times \exp [i \eta \vec{k} \cdot \vec{m}] \exp [-i (\varepsilon \vec{K} + \varepsilon' \vec{K}') \cdot \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}}(0)] \quad (IV, 11)$$

Nous en déduisons pour $a_{\vec{k}s}^{\eta}(t)$ l'équation :

$$i \hbar \frac{d a_{\vec{k}s}^{\eta}(t)}{dt} = -\eta \hbar \omega(\vec{k}s) a_{\vec{k}s}^{\eta}(t) + i \eta \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k} \mu \varepsilon' \vec{k}' \mu' \\ \vec{m} \vec{j}}} \frac{\pi \hbar Z_j^2}{M_j V} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2 N g M_j \omega(\vec{k}s)}} \times \\ (\varepsilon \vec{K} + \varepsilon' \vec{K}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta \vec{k}s) \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t) \exp [i \eta \vec{k} \cdot \vec{m}] \exp [-i (\varepsilon \vec{K} + \varepsilon' \vec{K}') \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}}(t))] \quad (IV, 12)$$

ou encore en transformant ε' ou $-\varepsilon'$:

$$i \hbar \frac{d a_{\vec{k}s}^{\eta}(t)}{dt} = -\eta \hbar \omega(\vec{k}s) a_{\vec{k}s}^{\eta}(t) + i \eta \sum_{\substack{\varepsilon \vec{k} \mu \varepsilon' \vec{k}' \mu' \\ \vec{m} \vec{j}}} \frac{\pi \hbar Z_j^2}{M_j V} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2 N g M_j \omega(\vec{k}s)}} \times \\ (\varepsilon \vec{K} - \varepsilon' \vec{K}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta \vec{k}s) \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{-\varepsilon'}(t) e^{i \eta \vec{k} \cdot \vec{m}} \exp [-i (\varepsilon \vec{K} - \varepsilon' \vec{K}') \cdot (\vec{m} + \vec{j} + \vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}}(t))] \quad (IV, 13)$$

3 - Processus de diffusion à un phonon.

Les équations d'évolution (IV,8) et (IV,13) décrivent tous les processus de diffusion possibles, faisant intervenir les phonons à tous les ordres possibles. Mais avant d'isoler de nos équations le processus à un phonon, nous convenons d'appeler $\vec{K}'$ le vecteur de propagation d'un photon de la source excitatrice, $\alpha_{\vec{K}'\mu'}^{\varepsilon'}$ son opérateur de création ou d'annihilation, $\vec{e}_{\vec{K}'\mu'}$ son vecteur de polarisa-

tion. Pour un photon diffusé les quantités analogues sont respectivement $\vec{k}$, $\alpha_{\vec{k}\mu}^\epsilon$ et $\vec{e}_{\vec{k}\mu}$. Le phonon créé ou détruit dans le processus de diffusion est caractérisé par $\vec{k}$ son vecteur de propagation, $a_{\vec{k}s}^\eta$ son opérateur de création ou d'annihilation, et $\vec{v}_j(\eta \vec{k}, s)$ son vecteur de polarisation.

Le processus à un phonon doit être décrit par des équations linéaires par rapport à l'opérateur $a_{\vec{k}s}^\eta$. Pour linéariser les équations d'évolution il suffit de développer jusqu'à l'ordre voulu l'exponentielle $\exp\left[-i(\epsilon \vec{k} - \epsilon' \vec{k}') \cdot \vec{u}_j^{\vec{m}}(t)\right]$ qui y apparaît, et d'utiliser le développement (I,84) de l'opérateur $\vec{u}_j^{\vec{m}}(t)$. Mais pour pouvoir effectuer un tel développement de l'exponentielle il faut que les amplitudes de vibration $\vec{u}_j^{\vec{m}}(t)$ soient suffisamment petites pour que la quantité $(\epsilon \vec{k} - \epsilon' \vec{k}') \cdot \vec{u}_j^{\vec{m}}(t)$ reste petite par rapport à l'unité. Pour cela, les $\vec{u}_j^{\vec{m}}(t)$ ne doivent pas être altérés par les champs électrique et magnétique importants associés au rayonnement du laser, ce qui veut dire que malgré la forte intensité de la lumière incidente le cristal doit demeurer dans la limite de l'élasticité (à l'anharmonicité et aux défauts près) afin que le réseau cristallin ne se détruise pas à cause de trop fortes distorsions. Pour satisfaire à ces conditions il suffit que l'intensité du laser soit inférieure à l'intensité du seuil de fracture du cristal considéré. Si cela n'était pas, les notions nécessaires à l'élaboration de notre formalisme seraient à reconsidérer. En particulier le réseau cristallin, dès le début de son interaction avec le rayonnement incident, deviendrait instable par suite de la croissance du nombre de

défauts, de l'intervention importante des termes anharmoniques à des ordres de plus en plus élevés de telle sorte que la notion même de phonon doive être remise en question. Les déplacements $\vec{u}_{\vec{m}}^{\vec{j}}(t)$ ne seraient donc plus liés à des vibrations de réseau, mais deviendraient dans un domaine de variation plus étendu des fonctions continues du vecteur $\vec{r}$ analogue du vecteur $\vec{m} + \vec{j}$, qui n'apparaîtrait plus, comme dans l'expression de $\vec{u}_{\vec{j}}^{\vec{m}}(t)$, uniquement sous la forme d'un facteur de phase. De tels effets ont été considérés et traités classiquement à partir des équations de la mécanique rationnelle (32).

Lorsqu'on se limite à de telles conditions, un processus de diffusion à un phonon est concevable. Les équations qui le décrivent sont données par les expressions suivantes :

a - Photon incident :

$$i\hbar \frac{d\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon'}}{dt} = -\varepsilon'\hbar\omega_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon'} + i\varepsilon' \sum_{\substack{\vec{m} \\ \vec{j} \\ \eta}} \frac{\pi\hbar Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}V} \sqrt{\frac{\hbar}{2NgM_{\vec{j}}\omega(\vec{k}_s)}} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \times \\ (\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\eta\vec{k}_s) e^{-i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{r}} \exp[i \cdot i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}' + \eta\vec{k}) \cdot \vec{m}] \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \alpha_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) \quad (V, 14)$$

b - Photon diffusé :

$$i\hbar \frac{d\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}}{dt} = -\varepsilon\hbar\omega_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon} - i\varepsilon \sum_{\substack{\vec{m} \\ \vec{j} \\ \eta}} \frac{\pi\hbar Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}}V} \sqrt{\frac{\hbar}{2NgM_{\vec{j}}\omega(\vec{k}_s)}} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \times$$

$$(\vec{\epsilon}\vec{K}-\vec{\epsilon}'\vec{K}').\vec{v}_{\vec{f}}(\eta\vec{k}_s) e^{i(\vec{\epsilon}\vec{K}-\vec{\epsilon}'\vec{K}')\cdot\vec{f}} \exp[-i(\vec{\epsilon}\vec{K}-\vec{\epsilon}'\vec{K}'-\eta\vec{k}).\vec{m}] \alpha_{\vec{k}'\mu}^{\epsilon'}(t) a_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) \quad (IV, 15')$$

c - Phonon créé ou détruit :

$$\frac{da_{\vec{k}_s}^{\eta}}{dt} = -\eta\hbar\omega(\vec{k}_s) a_{\vec{k}_s}^{\eta} + i\eta \sum_{\vec{m}, \vec{f}, \epsilon, \epsilon'} \frac{\eta\hbar Z_{\vec{f}}^2}{M_{\vec{f}} V} \sqrt{\frac{\hbar}{2NqM_{\vec{f}}\omega(\vec{k}_s)}} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}}\omega_{\vec{k}'}}} \times$$

$$(\vec{\epsilon}\vec{K}-\vec{\epsilon}'\vec{K}').\vec{v}_{\vec{f}}(\eta\vec{k}_s) e^{-i(\vec{\epsilon}\vec{K}-\vec{\epsilon}'\vec{K}')\cdot\vec{f}} \exp[-i(\vec{\epsilon}\vec{K}-\vec{\epsilon}'\vec{K}'-\eta\vec{k}).\vec{m}] \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\epsilon'}(t) \alpha_{\vec{k}\mu}^{\epsilon}(t) \quad (IV, 16)$$

4 - Introduction des termes de relaxation dans les équations d'évolution.

Nous considérons seulement le cas des phonons, les résultats trouvés s'appliquant sans difficulté aux photons.

En l'absence d'interaction entre photons et phonons, l'opé-

rateur $a_{\vec{k}_s}^{\eta}(t)$ est de la forme :

$$a_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) = a_{\vec{k}_s}^{\eta}(0) \exp[i\eta\omega(\vec{k}_s)t]$$

Lorsque le phonon est amorti par suite de collisions avec d'autres phonons et dans le cas où cet amortissement est décrit par

un temps de relaxation $\tau(\vec{k}, s)$ (se reporter au chapitre III), nous avons l'équation :

$$\frac{dn(\vec{k}, s)}{dt} = - \frac{n(\vec{k}, s)}{\tau(\vec{k}, s)} \quad (IV, 17)$$

Le nombre $n(\vec{k}, s)$ est la valeur moyenne de l'opérateur $a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}$:

$$n(\vec{k}, s) = \text{Tr} \rho a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}$$

où ρ est l'opérateur densité. A l'équation différentielle algébrique (IV,17) on peut associer l'équation différentielle de l'opérateur $a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}$:

$$\frac{d}{dt} (a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}) = - \frac{a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}}{\tau(\vec{k}, s)} \quad (IV, 18)$$

Si l'opérateur densité ne dépend pas du temps, nous voyons que l'équation (IV,17) s'obtient en prenant la moyenne de l'équation (IV,18).

L'équation différentielle la plus générale que l'on peut associer à l'équation (IV,17) se construit en ajoutant au membre de droite de l'équation (IV,18) des termes de moyenne nulle. Mais ces termes dont la signification physique n'est pas évidente ne seront pas considérés.

L'équation (IV,18) se développe en :

$$\frac{da_{\vec{k}s}^*}{dt} a_{\vec{k}s} + a_{\vec{k}s}^* \frac{da_{\vec{k}s}}{dt} = - \frac{a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}}{\tau(\vec{k}s)} \quad (\text{IV},19)$$

En posant :

$$\frac{da_{\vec{k}s}^*}{dt} = \lambda(\vec{k},s) a_{\vec{k}s}^* \quad \frac{da_{\vec{k}s}}{dt} = \overline{\lambda}(\vec{k},s) a_{\vec{k}s}$$

nous obtenons :

$$[\lambda(\vec{k},s) + \overline{\lambda}(\vec{k},s)] a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s} = - \frac{a_{\vec{k}s}^* a_{\vec{k}s}}{\tau(\vec{k},s)}$$

Le paramètre $\lambda(\vec{k},s)$ est de la forme :

$$\lambda(\vec{k},s) = i \omega(\vec{k},s) + \gamma(\vec{k},s)$$

Il vient donc :

$$\gamma(\vec{k},s) = - \frac{1}{2 \tau(\vec{k},s)}$$

Ainsi en présence d'amortissement l'équation d'Heisenberg de l'opérateur $a_{\vec{k}s}^\eta$ s'écrit :

$$i\hbar \frac{da_{\vec{k}s}^\eta}{dt} = -\eta\hbar\omega(\vec{k},s) a_{\vec{k}s}^\eta - \frac{i\hbar}{2\tau(\vec{k},s)} a_{\vec{k}s}^\eta$$

En introduisant dans les équations (IV,14) (IV,15) et (IV,16) les termes de relaxation, nous obtenons le système d'équations suivant :

$$\frac{d\alpha_{\vec{k}\mu'}^{\varepsilon'}}{dt} = i\varepsilon'\omega_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}\mu'}^{\varepsilon'} - \frac{\alpha_{\vec{k}\mu'}^{\varepsilon'}}{2\tau_{\vec{k}\mu'}} + \varepsilon' \sum_{\vec{m}\vec{j}\varepsilon\eta} F_{\vec{j}} [(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta\vec{k}_s)] \times$$

$$e^{-i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{j}} \exp[-i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}' - \eta\vec{k}) \cdot \vec{m}] \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) a_{\vec{k}_s}^{-\eta}(t) \quad (IV,20)$$

$$\frac{d\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}}{dt} = i\varepsilon\omega_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon} - \frac{\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}}{2\tau_{\vec{k}\mu}} - \varepsilon \sum_{\vec{m}\vec{j}\varepsilon'\eta} F_{\vec{j}} [(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\eta\vec{k}_s)] \times$$

$$e^{i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{j}} \exp[i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}' - \eta\vec{k}) \cdot \vec{m}] \alpha_{\vec{k}\mu'}^{\varepsilon'}(t) a_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) \quad (IV,21)$$

$$\frac{da_{\vec{k}_s}^{\eta}}{dt} = i\eta\omega(\vec{k}_s)a_{\vec{k}_s}^{\eta} - \frac{a_{\vec{k}_s}^{\eta}}{2\tau(\vec{k}_s)} + \eta \sum_{\vec{m}\vec{j}\varepsilon\varepsilon'} F_{\vec{j}} [(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta\vec{k}_s)] \times$$

$$e^{-i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}') \cdot \vec{j}} \exp[-i(\varepsilon\vec{k} - \varepsilon'\vec{k}' - \eta\vec{k}) \cdot \vec{m}] \alpha_{\vec{k}\mu'}^{-\varepsilon'}(t) \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \quad (IV,22)$$

Pour simplifier les écritures nous avons posé :

$$F_{\vec{j}} = \frac{\pi Z_{\vec{j}}^2}{M_{\vec{j}} V} \sqrt{\frac{\hbar}{2 N q M_{\vec{j}} \omega(\vec{k}_s)}} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'}}} \quad (IV,23)$$

Nous transformons à présent ces équations en passant en représentation d'interaction :

$$\alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t) = A_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t) \exp(i\varepsilon'\omega_{\vec{k}'}t) \quad (IV, 24)$$

$$\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) = A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \exp(i\varepsilon\omega_{\vec{k}}t) \quad (IV, 25)$$

$$a_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) = B_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) \exp(i\eta\omega(\vec{k}_s)t) \quad (IV, 26)$$

Nous obtenons :

$$\frac{d A_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t)}{d t} = - \frac{A_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t)}{2 \tau_{\vec{k}'\mu'}} + \varepsilon' \sum_{\vec{m} \vec{j} \varepsilon \eta} F_{\vec{j}} [(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta \vec{k}_s)] \times$$

$$e^{-i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{j}} \exp[-i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{k}_s) \cdot \vec{m}] \exp[-i(\varepsilon' \omega_{\vec{k}'} + \eta \omega(\vec{k}_s) - \varepsilon \omega_{\vec{k}})t] A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) B_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) \quad (IV, 27)$$

$$\frac{d A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{d t} = - \frac{A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{2 \tau_{\vec{k}\mu}} - \varepsilon \sum_{\vec{m} \vec{j} \varepsilon' \eta} F_{\vec{j}} [(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\eta \vec{k}_s)] e^{i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{j}} \times$$

$$\exp[i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{k}_s) \cdot \vec{m}] \exp[i(\varepsilon' \omega_{\vec{k}'} + \eta \omega(\vec{k}_s) - \varepsilon \omega_{\vec{k}})t] A_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t) B_{\vec{k}_s}^{\eta}(t) \quad (IV, 28)$$

$$\frac{d B_{\vec{k}s}^{\eta}(t)}{dt} = - \frac{B_{\vec{k}s}^{\eta}(t)}{2 \tau(\vec{k},s)} + \eta \sum_{\vec{m} \vec{j} \varepsilon \varepsilon'} F_{\vec{j}} [(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(-\eta \vec{k}_s)] e^{-i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{j}} \times$$

$$\exp[-i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{k}_s) \cdot \vec{m}] \exp[-i(\varepsilon \omega_{\vec{k}} + \eta \omega(\vec{k}_s) - \varepsilon \omega_{\vec{k}})t] A_{\vec{k}\mu'}^{-\varepsilon'}(t) A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \quad (IV, 29)$$

Dans ces expressions les sommations :

$$\sum_{\vec{m}} e^{\pm i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{k}_s) \cdot \vec{m}}$$

imposent la condition :

$$\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}' - \eta \vec{k}_s = 0 \quad (IV, 30)$$

Lors de la résolution du système constitué par les équations (IV,27) (IV,28) et (IV,29) nous verrons que nous devons avoir également la condition :

$$\varepsilon \omega_{\vec{k}} + \eta \omega(\vec{k}_s) - \varepsilon \omega_{\vec{k}} = 0 \quad (IV, 31)$$

Ces deux relations, établies déjà dans le chapitre I en (I,156) et (I,160 - 161), expriment respectivement la conservation de l'impulsion et la conservation de l'énergie dans le processus.

Comme elles définissent complètement le phénomène de diffusion, nous voyons que les équations d'évolution que nous avons formées contiennent toute l'information sur le processus de diffusion que nous étudions. Les conditions (IV,30) et (IV,31) sont plus générales que les conditions (I,156) et (I,160 - 161). En effet, ε' pouvant prendre les valeurs $+1$ ou -1 , ces conditions décrivent en plus des effets de diffusion que nous connaissons un phénomène de diffusion inversée : un rayonnement est émis à la fréquence incidente tandis qu'un rayonnement est absorbé aux fréquences de diffusion. Ce phénomène a été observé dans le spectre Raman du benzène par Stoicheff et ses collaborateurs (33). Du benzène contenu dans une cuve est soumis à l'action d'un rayonnement laser en même temps qu'à celle d'un rayonnement continu intense. Ce rayonnement continu donne naissance à un fond continu diffusé dans lequel apparaît une raie d'absorption à la fréquence Raman anti-Stokes. Dans le cas de la diffusion inversée, l'absorption de lumière à la fréquence anti-Stokes est plus importante qu'à la fréquence Stokes, puisqu'elle résulte de la création d'un phonon, phénomène beaucoup plus probable qu'une absorption de phonon.

III - RESOLUTION DES EQUATIONS - RESULTATS.

Nous supposons le rayonnement incident suffisamment intense pour négliger ses pertes ou ses gains par rapport à sa propre intensité. Dans ce cas, l'opérateur $A_{\vec{k}, \mu}^{\varepsilon'}(t)$ est stationnaire et s'écrit d'après (IV,24) :

$$A_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(t) = A_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(0) = \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(0)$$

Le système d'équation que nous devons résoudre se réduit aux deux équations :

$$\frac{d A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{dt} = - \frac{A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)}{2 \tau_{\vec{k}\mu}} - \varepsilon \sum_{\vec{m}, \vec{j}, \varepsilon'} G_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) e^{-i\Omega t} \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{\varepsilon'}(0) B_{\vec{k}\mu}^{\eta}(t) \quad (IV, 32)$$

$$\frac{d B_{\vec{k}\mu}^{\eta}(t)}{dt} = - \frac{B_{\vec{k}\mu}^{\eta}(t)}{2 \tau(\vec{k}\mu)} + \eta \sum_{\vec{m}, \vec{j}, \varepsilon'} G_{\vec{m}, \vec{j}}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) e^{-i\Omega t} \alpha_{\vec{k}'\mu'}^{-\varepsilon'}(0) A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \quad (IV, 33)$$

Nous avons posé :

$$G_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) = F_{\vec{j}}[(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}'), \vec{v}_{\vec{j}}(\eta \vec{k}\mu)] e^{i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \vec{j}} \exp[i(\varepsilon \vec{k} - \varepsilon' \vec{k}') \cdot \eta \vec{k}] \quad (IV, 34)$$

$$\Omega = \varepsilon' \omega_{\vec{k}'} + \eta \omega(\vec{k}\mu) - \varepsilon \omega_{\vec{k}} \quad (IV, 35')$$

1 - Résolution d'un système d'équations différentielles algébriques couplées.

Le système d'équations différentielles d'opérateurs que l'on se propose de résoudre doit être associé au système d'équations dif-

férentielles algébriques suivant :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \lambda x + L y e^{i\Omega t} \\ \frac{dy}{dt} &= \mu y + M x e^{-i\Omega t}\end{aligned}\tag{IV, 36}$$

Nous pourrions transposer la solution du système algébrique (IV,36) à la résolution du système des équations différentielles d'opérateurs (IV,32) et (IV,33).

En appliquant la transformation :

$$\begin{aligned}x(t) &= X(t) \exp\left(\frac{i\Omega t}{2}\right) \\ y(t) &= Y(t) \exp\left(-i\frac{\Omega t}{2}\right)\end{aligned}$$

le système (IV,36) devient :

$$\frac{dX}{dt} = \left(\lambda - i\frac{\Omega}{2}\right) X + LY\tag{IV, 37}$$

$$\frac{dY}{dt} = MX + \left(\mu + i\frac{\Omega}{2}\right) Y$$

Les solutions du système (IV,37) sont de la forme :

$$\begin{aligned}X(t) &= X_0 + X_1 e^{\Gamma_1 t} + X_2 e^{\Gamma_2 t} \\ Y(t) &= Y_0 + Y_1 e^{\Gamma_1 t} + Y_2 e^{\Gamma_2 t}\end{aligned}$$

X_0 , X_1 , X_2 , Y_0 , Y_1 et Y_2 sont des constantes à déterminer par les conditions initiales imposées au système. Les paramètres Γ_1 et Γ_2 sont les solutions de déterminants séculaires.

Les constantes apparaissant dans les solutions doivent satisfaire aux relations :

$$\begin{aligned} (a) \begin{cases} \left(\lambda - i \frac{\Omega}{2} \right) X_0 + L Y_0 = 0 \\ M X_0 + \left(\mu + i \frac{\Omega}{2} \right) Y_0 = 0 \end{cases} & \quad (b) \begin{cases} \left(\lambda - i \frac{\Omega}{2} - \Gamma_1 \right) X_1 + L Y_1 = 0 \\ M X_1 + \left(\mu + i \frac{\Omega}{2} - \Gamma_1 \right) Y_1 = 0 \end{cases} \\ (c) \begin{cases} \left(\lambda - i \frac{\Omega}{2} - \Gamma_2 \right) X_2 + L Y_2 = 0 \\ M X_2 + \left(\mu + i \frac{\Omega}{2} - \Gamma_2 \right) Y_2 = 0 \end{cases} & \end{aligned}$$

Les constantes X_0 et Y_0 n'existent que si :

$$\left(\lambda - i \frac{\Omega}{2} \right) \left(\mu + i \frac{\Omega}{2} \right) - LM = 0 \quad (IV, 38)$$

Cette situation correspond aux solutions stationnaires du système (IV,36). Si les quantités LM , λ et μ sont réelles, Ω doit être nulle à moins que λ et μ ne soient égaux.

Les constantes X_1 et Y_1 d'une part, X_2 et Y_2 d'autre part n'existent que si Γ_1 et Γ_2 sont solutions de l'équation séculaire :

$$\left(\Gamma - \lambda + i \frac{\Omega}{2} \right) \left(\Gamma - \mu - i \frac{\Omega}{2} \right) - LM = 0 \quad (IV, 39)$$

En écrivant $\Gamma = \Gamma' + i \Gamma''$ nous trouvons :

$$\Gamma' = \frac{\lambda + \mu}{2} + \frac{1}{2} \Delta(\Omega)$$

$$\Gamma'' = \mp \frac{(\lambda - \mu)\Omega}{2 \Delta(\Omega)}$$

avec :

$$2 \Delta^2(\Omega) = 4LM + (\lambda - \mu)^2 \Omega^2 + \left[\left(4LM + (\lambda - \mu)^2 \Omega^2 \right)^2 + 4(\lambda - \mu)^2 \Omega^2 \right]^{1/2} \quad (IV, 40)$$

Les fonctions $x(t)$ et $y(t)$ peuvent être des fonctions croissantes du temps si les conditions suivantes sont satisfaites :

$$LM > 0 \qquad LM \geq \lambda \mu \left[1 + \frac{\Omega^2}{(\lambda + \mu)^2} \right] \quad (IV, 41)$$

La racine positive de Γ' atteint sa valeur maximale lorsque Ω s'annule. Nous obtenons dans ce cas :

$$\Gamma' = \frac{\lambda + \mu}{2} + \sqrt{LM + \frac{(\lambda - \mu)^2}{4}} = \frac{\lambda + \mu}{2} + \frac{\Delta}{2} \quad (IV, 42)$$

$$\Gamma'' = 0$$

Considérons le cas où Ω est nulle ; nous avons alors :

$$x(t) = X(t)$$

$$y(t) = Y(t)$$

Les solutions Γ_1 et Γ_2 sont réelles ; nous les choisissons telles que :

$$\Gamma_1 = \frac{\lambda + \mu}{2} + \frac{\Delta}{2} \quad \Gamma_2 = \frac{\lambda + \mu}{2} - \frac{\Delta}{2} \quad (IV, 43)$$

Si l'on connaît les valeurs $x(t_0)$ et $y(t_0)$ de $x(t)$ et $y(t)$ à un instant quelconque t_0 , nous trouvons :

$$X_1 = \frac{\Delta + \lambda - \mu}{2\Delta} x(t_0) e^{-\Gamma_1 t_0} + \frac{L}{\Delta} y(t_0) e^{-\Gamma_1 t_0}$$

$$X_2 = \frac{\Delta - \lambda + \mu}{2\Delta} x(t_0) e^{-\Gamma_2 t_0} - \frac{L}{\Delta} y(t_0) e^{-\Gamma_2 t_0}$$

$$Y_1 = \frac{\Delta - \lambda + \mu}{2\Delta} y(t_0) e^{-\Gamma_1 t_0} + \frac{M}{\Delta} x(t_0) e^{-\Gamma_1 t_0}$$

$$Y_2 = \frac{\Delta + \lambda - \mu}{2\Delta} y(t_0) e^{-\Gamma_2 t_0} - \frac{M}{\Delta} x(t_0) e^{-\Gamma_2 t_0}$$

Nous obtenons ainsi :

$$x(t) = X(t) = e^{\frac{\lambda + \mu}{2}(t - t_0)} \left[x(t_0) \cosh \frac{\Delta}{2}(t - t_0) + \frac{(\lambda - \mu)x(t_0) + 2Ly(t_0)}{\Delta} \times \right. \\ \left. \times \sinh \frac{\Delta}{2}(t - t_0) \right] \quad (IV, 44)$$

$$y(t) = Y(t) = e^{\frac{\lambda + \mu}{2}(t - t_0)} \left[y(t_0) \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2}(t - t_0) - \frac{(\lambda - \mu)y(t_0) - 2Mx(t_0)}{\Delta} \times \right. \\ \left. \times \operatorname{sh} \frac{\Delta}{2}(t - t_0) \right] \quad (\text{IV}, 45)$$

2 - Résolution des équations d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de photons ou de phonons.

La méthode de résolution du système algébrique (IV,36) peut s'appliquer à la recherche des solutions du système constitué par les équations d'évolution (IV,33) et (IV,34) des opérateurs $A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)$ et $B_{\vec{k}s}^{\eta}(t)$. Nous ne considérons que le cas où la grandeur Ω qui figure dans ces équations est nulle. Nous savons que cette condition exprime la conservation de l'énergie dans le processus de diffusion. Nous pouvons voir également, d'après les résultats du paragraphe précédent, que cette situation correspond à une amplification maximale des signaux décrits par les opérateurs $A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)$ et $B_{\vec{k}s}^{\eta}(t)$. De plus, la condition (IV,41) pour qu'il y ait une amplification des signaux est d'autant mieux vérifiée que la quantité Ω^2 est plus petite.

Une simple identification de coefficients nous permet d'écrire :

$$A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) = e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}_s)}\right)(t - t_0)} \left[A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t_0) \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2}(t - t_0) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}_s)} \right) A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t_0) \operatorname{sh} \frac{\Delta}{2}(t - t_0) - \dots \right]$$

$$- \frac{2\varepsilon}{\Delta} \sum_{\vec{m}, \vec{j}, \vec{z}'} G(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \alpha_{\vec{k}', \mu'}^{\varepsilon'}(0) B_{\vec{k}s}^{\eta}(t_0) \operatorname{sh} \frac{\Delta}{2}(t-t_0) \quad (\text{IV}, 46)$$

$$\begin{aligned} B_{\vec{k}s}^{\eta}(t) = & e^{-\frac{1}{4}\left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}s)}\right)(t-t_0)} \left[B_{\vec{k}s}^{\eta}(t_0) \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2}(t-t_0) + \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) B_{\vec{k}s}^{\eta}(t_0) \times \right. \\ & \times \operatorname{sh} \frac{\Delta}{2}(t-t_0) + \frac{2\eta}{\Delta} \sum_{\vec{m}, \vec{j}, \vec{z}'} G_{\vec{m}, \vec{j}}^* (\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \alpha_{\vec{k}', \mu'}^{-\varepsilon'}(0) A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t_0) \times \\ & \left. \times \operatorname{sh} \frac{\Delta}{2}(t-t_0) \right] \quad (\text{V}, 47) \end{aligned}$$

Le rayonnement incident est cohérent ; nous pouvons donc le décrire classiquement et remplacer les opérateurs qui le définissent par les quantités classiques correspondantes (34). Ainsi, l'opérateur $\alpha_{\vec{k}', \mu'}^{\varepsilon'}(0)$ peut être remplacé par $\sqrt{n_{\vec{k}', \mu'}}$, quel que soit ε' , $n_{\vec{k}', \mu'}$ étant le nombre de photons qui constituent le rayonnement incident.

Dans les équations (IV, 46) et (IV, 47) Δ est donné par l'expression :

$$\Delta = \left[\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right)^2 - 4\varepsilon\eta \sum_{\vec{m}, \vec{j}, \vec{m}', \vec{j}', \vec{z}'} G(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) G_{\vec{m}', \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}', \mu'} \right]^{1/2} \quad (\text{V}, 48)$$

Les signaux lumineux et hypersonore sont amplifiés si le nombre $n_{\vec{k}, \mu}$ satisfait à la condition :

$$-\varepsilon \eta \sum_{\vec{m}_j, \vec{m}'_j, \varepsilon'} G_{\vec{m}_j, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) G_{\vec{m}'_j, \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}, \mu} \geq \frac{1}{4 \tau_{\vec{k}, \mu} \tau(\vec{k}_s)} \quad (IV, 49)$$

Dans l'expression précédente, la sommation est essentiellement positive ; la condition (IV, 49) ne peut donc être vérifiée que si le produit $\varepsilon \eta$ est égal à -1 ou encore que si η est égal à $-\varepsilon$. Cette dernière condition signifie que seule l'émission Stokes peut donner lieu à une amplification du faisceau lumineux diffusé et du faisceau d'hypersons.

Dans les expressions (IV, 46) et (IV, 47) l'instant t_0 correspond au début de l'interaction des photons incidents avec les phonons du cristal, d'où les conditions initiales suivantes :

$$A_{\vec{k}, \mu}^{\varepsilon}(t_0) = \alpha_{\vec{k}, \mu}^{\varepsilon}(0) \quad B_{\vec{k}_s}^{\eta}(t_0) = a_{\vec{k}_s}^{\eta}(0)$$

Comme les opérateurs $A_{\vec{k}, \mu}^{\varepsilon}(t)$ et $B_{\vec{k}_s}^{\eta}(t)$ ne dépendent que de la durée $t - t_0$ de l'interaction nous pouvons choisir arbitrairement $t_0 = 0$. Dans l'expression (IV, 34) de $G_{\vec{m}, \vec{j}}^{\rightarrow}(\vec{K}, \vec{K}', \vec{k})$ nous remplaçons d'après (IV, 30) $\varepsilon \vec{K} - \varepsilon' \vec{K}'$ par $\eta \vec{k}$ ou $-\varepsilon \vec{K}$; $G_{\vec{m}, \vec{j}}^{\rightarrow}(\vec{K}, \vec{K}', \vec{k})$ s'écrit ainsi :

$$G_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) = -\varepsilon \left[\vec{k}, \vec{v}_{\vec{j}}(-\vec{k}') \right] F_{\vec{j}} e^{-i\varepsilon \vec{k}, \vec{j}} \exp \left[i(2\vec{k} - 2'\vec{k}' + \varepsilon \vec{k}) \cdot \vec{m} \right] \quad (IV, 50)$$

soit :

$$G_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) = -\varepsilon J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \quad (IV, 51)$$

Nous obtenons finalement pour $A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t)$ et $B_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t)$ les expressions :

$$A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) = \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k})} \right) t \right] \left[\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0) \operatorname{ch} \frac{\Delta t}{2} - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k})} \right) \alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(0) \operatorname{sh} \frac{\Delta t}{2} + \right. \\ \left. + \frac{2}{\Delta} \sum_{\vec{m}, \vec{j} \in \mathcal{E}} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \sqrt{n_{\vec{k}\mu}} \alpha_{\vec{k}}^{-\varepsilon}(0) \operatorname{sh} \frac{\Delta t}{2} \right] \quad (IV, 52)$$

$$B_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t) = \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k})} \right) t \right] \left[a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(0) \operatorname{ch} \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k})} \right) a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(0) \operatorname{sh} \frac{\Delta t}{2} + \right. \\ \left. + \frac{2}{\Delta} \sum_{\vec{m}, \vec{j} \in \mathcal{E}} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \sqrt{n_{\vec{k}\mu}} \alpha_{\vec{k}\mu}^{-\varepsilon}(0) \operatorname{sh} \frac{\Delta t}{2} \right] \quad (IV, 53)$$

D'après les formules de transformation (IV, 25) et (IV, 26)

nous pouvons écrire :

$$\alpha_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) = A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(t) \exp(i\varepsilon\omega_{\vec{k}}t)$$

$$a_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t) = B_{\vec{k}s}^{\varepsilon}(t) \exp(i\varepsilon\omega(\vec{k}s)t)$$

Les nombres moyens de photons diffusés $n_{\vec{k}\mu}(t)$ et de phonons créés $n_{\vec{k}s}(t)$ après une durée t de l'interaction sont donnés par les expressions :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = \langle N_{\vec{k}\mu}(0) | e^{i\frac{Ht}{\hbar}} \alpha_{\vec{k}\mu}^*(0) \alpha_{\vec{k}\mu}(0) e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} | N_{\vec{k}\mu}(0) \rangle = \langle N_{\vec{k}\mu}(0) | \alpha_{\vec{k}\mu}^*(t) \alpha_{\vec{k}\mu}(t) | N_{\vec{k}\mu}(0) \rangle$$

$$n_{\vec{k}s}(t) = \langle N_{\vec{k}s}(0) | e^{i\frac{Ht}{\hbar}} a_{\vec{k}s}^*(0) a_{\vec{k}s}(0) e^{-i\frac{Ht}{\hbar}} | N_{\vec{k}s}(0) \rangle = \langle N_{\vec{k}s}(0) | a_{\vec{k}s}^*(t) a_{\vec{k}s}(t) | N_{\vec{k}s}(0) \rangle$$

Les kets $|N_{\vec{k}\mu}(0)\rangle$ et $|N_{\vec{k}s}(0)\rangle$ décrivent respectivement l'état des photons et des phonons avant l'interaction. L'état du système global est représenté par le produit tensoriel de ces kets.

Nous obtenons :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}s)}\right)t\right] \left[\left(\cosh\frac{\Delta t}{2} - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) \sinh\frac{\Delta t}{2} \right)^2 n_{\vec{k}\mu}(0) + \right. \\ \left. + \frac{4}{\Delta^2} \sum_{\vec{m}, \vec{j}} \sum_{\vec{m}', \vec{j}'} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}', \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}', \mu'}(n_{\vec{k}s}(0) + 1) \sinh^2 \frac{\Delta t}{2} \right]$$

$$n_{\vec{k}s}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) t \right] \left[\left(\cosh \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) \sinh \frac{\Delta t}{2} \right)^2 n_{\vec{k}s}(0) + \right. \\ \left. + \frac{4}{\Delta^2} \sum_{\vec{m}, \vec{f}, \vec{m}', \vec{f}'} J_{\vec{m}, \vec{f}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}', \vec{f}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'} (n_{\vec{k}\mu}(0) + 1) \sinh^2 \frac{\Delta t}{2} \right]$$

La sommation qui apparaît dans ces expressions peut s'exprimer en fonction de Δ en utilisant la relation (IV,48) :

$$\Delta^2 = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right)^2 + 4 \sum_{\vec{m}, \vec{f}, \vec{m}', \vec{f}'} J_{\vec{m}, \vec{f}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}', \vec{f}'}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'}$$

Les expressions donnant $n_{\vec{k}\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}s}(t)$ s'écrivent ainsi :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) t \right] \left[\left(\cosh \frac{\Delta t}{2} - \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) \sinh \frac{\Delta t}{2} \right)^2 n_{\vec{k}\mu}(0) + \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{1}{4\Delta^2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right)^2 \right) (n_{\vec{k}s}(0) + 1) \sinh^2 \frac{\Delta t}{2} \right] \quad (IV,54)$$

$$n_{\vec{k}s}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) t \right] \left[\left(\cosh \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right) \sinh \frac{\Delta t}{2} \right)^2 n_{\vec{k}s}(0) + \right. \\ \left. + \left(1 - \frac{1}{4\Delta^2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}s)} \right)^2 \right) (n_{\vec{k}\mu}(0) + 1) \sinh^2 \frac{\Delta t}{2} \right] \quad (IV,55)$$

D'après ces expressions nous voyons que les signaux lumineux et hypersonore sont d'autant plus amplifiés que le paramètre Δ est plus important. Les quantités physiques qui décrivent les conditions expérimentales et qui permettent donc de modifier sont contenues dans la sommation :

$$\sum_{\vec{m}_j, \vec{m}_{j'}} J_{\vec{m}_j}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}_{j'}}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \quad (\text{IV}, 56)$$

En utilisant les relations (IV,23) , (IV,50) et (I,155) nous trouvons pour la sommation (IV,56) l'expression suivante :

$$\sum_{\vec{m}_j, \vec{m}_{j'}} J_{\vec{m}_j}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}_{j'}}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) = \frac{\pi^2 \hbar N (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2}{V^2 g \omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'} \omega(\vec{k}_s)} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^{\mu} Z_{\vec{j}'}^{\mu'}}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} |\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}_s)|^2 \cos \vec{k} \cdot (\vec{j} - \vec{j}') \quad (\text{IV}, 57)$$

N est le nombre de mailles du cristal diffusant, de volume V. Un calcul d'ordre de grandeur montre que le terme $\cos \vec{k} \cdot (\vec{j} - \vec{j}')$ est sensiblement égal à l'unité ; l'expression (IV,57) est alors une fonction croissante de k , module du vecteur $\vec{k}$. Il paraît donc essentiel de choisir les conditions expérimentales qui correspondent à la plus grande valeur de k. D'après la relation de conservation de l'impulsion (V,30) il est évident que le vecteur $\vec{k}$ est de module maximal lorsque $\vec{k}$ et $\vec{k}'$ sont collinéaires et de sens contraires. Ce cas correspond expérimentalement à une rétro-diffusion, et nous avons :

$$k = K + K' \approx 2K \quad (\text{V}, 58)$$

La condition d'amplification (IV,49) ou relation de seuil s'écrit d'après l'expression (IV,57) :

$$\frac{4\pi^2 \hbar (\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})^2}{g \omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'} \omega(\vec{k}_s)} \frac{N}{V} \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{V} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} |\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s)|^2 \cos \vec{k} \cdot (\vec{j} - \vec{j}') \gg \frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu} \tau(\vec{k}_s)} \quad (\text{IV}, 59)$$

Cette relation, très générale, s'applique aussi bien à la diffusion Raman qu'à la diffusion Brillouin. Nous nous proposons d'analyser les conditions pour lesquelles cette relation est le mieux vérifiée :

a - Le produit scalaire $(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})$ doit tendre, en valeur absolue, vers l'unité : les photons incident et diffusé doivent donc avoir des polarisations identiques ou opposées. La fréquence du photon incident $\omega_{\vec{k}}/2\pi$ doit être la plus petite possible. Le temps d'amortissement du photon diffusé $\tau_{\vec{k}\mu}$ doit être le plus long possible : le cristal doit être très transparent à la fréquence $\omega_{\vec{k}}/2\pi$. Si l'on utilise un résonateur, son facteur de qualité doit être le meilleur possible.

b - Le produit scalaire $\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}, s)$ doit être maximal, ce qui a lieu lorsque le phonon mis en jeu dans le processus est longitudinal. Le temps de vie du phonon $\tau(\vec{k}, s)$ doit être le plus long possible : il en résulte que la température du cristal doit être assez basse puisque $\tau(\vec{k}, s)$ augmente lorsque la température diminue (30).

c - La densité de mailles cristallines par unité de volume $n_0 = \frac{N}{V}$ doit être élevée : nous avons donc intérêt à étudier des cristaux compacts. Les charges ioniques Z_j doivent être importantes ; par contre les masses ioniques M_j doivent être faibles.

Nous remarquons que les conditions énumérées dans a , b et c sont compatibles.

Nous considérons à présent le cas particulier de la diffusion Brillouin. Soit v_s la vitesse de groupe du phonon acoustique $(\vec{k}, s)$ dans la direction de propagation $\vec{k}$. En appelant T la durée de l'impulsion laser et L la longueur de la zone d'interaction supposée de section constante, nous pouvons déduire de la relation (IV,59) que le flux $\phi_{\vec{k}, \mu}(\omega_{\vec{k}})$ de photons incidents doit satisfaire à l'inégalité :

$$\phi_{\vec{k}, \mu}(\omega_{\vec{k}}) \geq \frac{g \omega_{\vec{k}} v_s L}{8\pi^2 \hbar n_0 \tau_{\vec{k}, \mu} \tau(\vec{k}_s) T \left(\sum_j \frac{Z_j^2}{M_j^{3/2}} \right)^2} \quad (IV, 60)$$

Nous voyons que cette condition sera d'autant mieux vérifiée que la longueur L sera plus petite (35). Un calcul approximatif permet d'obtenir pour le flux critique de photons une valeur de 10^{24} photons /cm²/s environ ; ce nombre correspond à une intensité lumineuse de l'ordre de 1 MW/cm². Pour les paramètres apparaissant dans le membre de droite de l'inégalité (IV,60) nous avons pris les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{lll} v_s \sim 10^5 \text{ cm/s} & \omega_{\vec{k}} = \pi \cdot 10^{15} \text{ c/s } (\lambda = 0,6 \mu) & L \sim 1 \text{ cm} \quad g = 2 \\ \tau(\vec{k}_s) \sim 10^{-6} \text{ s} & \tau_{\vec{k}, \mu} \sim 10^{-7} \text{ s} & Z_j = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ cgs} \\ c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s} & n_0 = 10^{22} \text{ cm}^{-3} & M_j \sim 10^{-23} \text{ g} \end{array}$$

Dans les formules (IV,54) et (IV,55) donnant $n_{\vec{k}_l}(t)$ et $n_{\vec{k}_s}(t)$, t représente la durée de l'amplification des signaux lumineux et hypersonore, c'est-à-dire la durée de la propagation des photons ou des phonons dans la zone du cristal irradiée par le faisceau laser. Cette zone d'interaction est à peu près un cylindre dont l'axe se confond avec la direction de propagation du rayonnement incident ; la longueur de sa génératrice est de l'ordre du centimètre alors que sa dimension latérale est de l'ordre d'une fraction de millimètre. Le temps d'interaction est donc beaucoup plus long lorsque les photons et les phonons se propagent suivant l'axe du cylindre, c'est-à-dire lorsque les vecteurs de propagation $\vec{k}$, $\vec{k}'$ et $\vec{k}$ sont collinéaires. Ces considérations confirment notre conclusion suivant laquelle les signaux sont amplifiés au maximum lorsque les vecteurs $\vec{k}$, $\vec{k}'$ et $\vec{k}$ sont collinéaires.

3 - Application de ces résultats à la diffusion Brillouin à 180°

Dans le paragraphe précédent nous avons obtenu l'évolution dans le temps des différents opérateurs qui décrivent les phénomènes de diffusion. Dans le cas d'un processus de diffusion à 180°, il est préférable d'exprimer les signaux lumineux et hypersonore en fonction d'une coordonnée d'espace, dans le milieu amplificateur. En effet, les conditions aux limites particulières à ce phénomène de diffusion s'expriment plus facilement comme des liaisons dans l'espace que comme des liaisons dans le temps. Considérons la zone d'amplifica-

tion des signaux ; c'est une région du cristal de forme cylindrique supposée éclairée d'une façon homogène par le faisceau laser, de section constante, de longueur L . Soit oz son axe de révolution, les z croissant dans le sens de la propagation du rayonnement incident. Les photons Brillouin se construisent à partir de l'abscisse $z = L$ et se propagent dans le sens des z décroissants. Les phonons se propagent dans le sens des z croissant, c'est-à-dire dans le sens de la propagation du rayonnement incident et se construisent à partir de l'abscisse $z = 0$. En supposant que la lumière incidente ne contient aucun photon de fréquence égale à la fréquence Brillouin et que le cristal est en équilibre thermodynamique à la température T avant son interaction avec le rayonnement, les conditions aux limites du processus étudié s'expriment par les relations :

$$n_{\vec{k}\mu}(L) = 0 \quad (IV, 61)$$

$$n_{\vec{k}s}(0) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega(\vec{k}_s)}{k_B T}} - 1}$$

Comme les signaux lumineux et hypersonore se propagent dans des directions opposées, certains résultats du paragraphe 1 de ce chapitre doivent être modifiés. En particulier dans les relations (IV, 41) et (IV, 42) λ et L doivent être remplacés par $-\lambda$ et $-L$. Nous obtenons ainsi :

$$\Gamma' = -\frac{\lambda - \mu}{2} \pm \sqrt{\frac{(\lambda + \mu)^2}{4} - LM} = -\frac{\lambda - \mu}{2} \pm i \frac{\Delta}{2}$$

Nous avons posé :

$$\Delta = \sqrt{4LM - (\lambda + \mu)^2}$$

Contrairement aux solutions trouvées dans le paragraphe 1, les solutions relatives au problème que nous traitons présentement sont des fonctions oscillantes. La condition d'oscillation et d'amplification est décrite par la relation :

$$LM \geq \frac{(\lambda + \mu)^2}{4}$$

Nous rappelons que le produit LM doit être positif.

En utilisant les quantités contenues dans les relations (IV, 48) et (IV, 49) nous obtenons :

$$\Delta = \left[-\frac{4\varepsilon\eta}{v_s c} \sum_{\vec{m}, \vec{j}} G_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) G_{\vec{m}', \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}, \mu'} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}, \mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (IV, 62)$$

Nous avons :

$$L_{\vec{k}, \mu} = c \tau_{\vec{k}, \mu}$$

où c est la vitesse de la lumière.

$$L(\vec{k}_s) = v_s \tau(\vec{k}_s)$$

où v_s est la vitesse de groupe du phonon $(\vec{k}, s)$.

La condition d'amplification s'écrit :

$$-\frac{4\varepsilon\eta}{v_s c} \sum_{\vec{m}, \vec{j}} G_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) G_{\vec{m}', \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'} \geq \frac{1}{4} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right)^2 \quad (\text{IV}, 63)$$

Il est nécessaire que le produit $\varepsilon\eta$ soit égal à -1 :

comme dans le paragraphe 2, seule l'émission Stokes peut donner lieu à une amplification des signaux lumineux diffusé et hypersonore.

A l'aide des expressions (IV,52) et (IV,53) nous trouvons :

$$A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(z) = \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} \right) (z-L) \right] A_{\vec{k}\mu}^{\varepsilon}(L) \frac{\Delta \cos \frac{\Delta z}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta z}{2}}{\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2}}$$

$$-\frac{2}{c} \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} \right) z \right] \sum_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \sqrt{n_{\vec{k}'\mu'}} B_{\vec{k}_s}^{-\varepsilon}(0) \frac{\sin \frac{\Delta}{2}(z-L)}{\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2}}$$

$$B_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(z) = \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} \right) z \right] B_{\vec{k}_s}^{\varepsilon}(0) \frac{\Delta \cos \frac{\Delta}{2}(L-z) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta}{2}(L-z)}{\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2}}$$

$$+\frac{2}{v_s} \exp \left[-\frac{1}{4} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} \right) (z-L) \right] \sum_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) \sqrt{n_{\vec{k}'\mu'}} A_{\vec{k}\mu}^{-\varepsilon}(L) \frac{\sin \frac{\Delta z}{2}}{\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2}}$$

Après avoir tenu compte des conditions aux limites (IV,61)

nous pouvons établir les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 n_{\vec{k}\mu}(z) &= \frac{4}{c^2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) z \right] \sum_{\vec{m}_j, \vec{m}'_{j'}} \frac{J(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k})}{\vec{m}_j, \vec{m}'_{j'}} n_{\vec{k}\mu} (n_{\vec{k}_s}(c) + 1) \times \\
 &\quad \times \frac{\sin^2 \frac{\Delta}{2} (z-L)}{\left[\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} \right]^2} \quad (IV, 64) \\
 n_{\vec{k}_s}(z) &= \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) z \right] n_{\vec{k}_s}(c) \frac{\left(\Delta \cos \frac{\Delta}{2} (L-z) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta}{2} (L-z) \right)^2}{\left[\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} \right]^2} + \\
 &\quad + \frac{4}{v_s^2} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) (z-L) \right] \sum_{\vec{m}_j, \vec{m}'_{j'}} \frac{J(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}\mu} \sin^2 \frac{\Delta z}{2}}{\left[\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} \right]^2} \quad (IV, 65)
 \end{aligned}$$

Dans ces écritures, $J_{\vec{m} \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k})$ est donné par la

relation (IV,51) .

Dans les expressions de $n_{\vec{k}\mu}(z)$ et $n_{\vec{k}_s}(z)$ nous pouvons

exprimer les sommations en fonction de Δ ; nous obtenons ainsi :

$$n_{\vec{k}_\mu}(z) = \frac{v_s}{c} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) z \right] (n_{\vec{k}_s}(0) + 1) \frac{\left[\Delta^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right)^2 \right] \sin^2 \frac{\Delta}{2} (z-L)}{\left[\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} + \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} \right]^2} \quad (IV, 66)$$

$$n_{\vec{k}_s}(z) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) z \right] n_{\vec{k}_s}(0) \frac{\left[\Delta \cos \frac{\Delta}{2} (L-z) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta}{2} (L-z) \right]^2}{\left[\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} \right]^2} +$$

$$+ \frac{c}{v_s} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_s)} - \frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} \right) (z-L) \right] \frac{\left[\Delta^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right)^2 \right] \sin^2 \frac{\Delta z}{2}}{\left[\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} \right]^2} \quad (IV, 67)$$

Nous voyons d'après ces expressions que les signaux lumineux $n_{\vec{k}_\mu}(z)$ et hypersonore $n_{\vec{k}_s}(z)$ peuvent être très amplifiés si nous choisissons Δ et L tels que le dénominateur apparaissant dans ces expressions s'annule :

$$\Delta \cos \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L(\vec{k}_\mu)} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right) \sin \frac{\Delta L}{2} = 0 \quad (IV, 68)$$

Si Δ est fixé, c'est-à-dire si le flux de photons incidents est fixé, cette équation détermine les valeurs possibles de la longueur critique L de la zone d'interaction. D'après la relation (IV, 63) le nombre de photons incidents $n_{\vec{k}_\mu}$, doit satisfaire à la condition :

$$\sum_{\vec{m}_j \vec{m}'_j} J_{\vec{m}_j \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}'_j \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}' \mu'} \geq \frac{v_s c}{16} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}' \mu}} + \frac{1}{L(\vec{k}_s)} \right)^2$$

Comme la longueur d'atténuation des photons $L_{\vec{k}' \mu}$ est très supérieure à la longueur d'atténuation des phonons $L(\vec{k}_s)$ nous pouvons écrire :

$$\sum_{\vec{m}_j \vec{m}'_j} J_{\vec{m}_j \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}'_j \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}' \mu'} \geq \frac{1}{16} \frac{c}{v_s} \frac{1}{\tau^2(\vec{k}_s)} \quad (IV, 69)$$

Dans le cas où les signaux lumineux et hypersonore sont amplifiés simultanément, sans déphasage, l'inégalité (IV, 49) nous donne :

$$\sum_{\vec{m}_j \vec{m}'_j} J_{\vec{m}_j \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}'_j \vec{j}'}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}' \mu'} \geq \frac{1}{4} \frac{1}{\tau_{\vec{k}' \mu} \tau(\vec{k}_s)} \quad (IV, 70)$$

Le rapport des intensités critiques dans les deux cas (IV, 69) et (IV, 70) est égal à :

$$\frac{1}{4} \frac{c}{v_s} \frac{\tau_{\vec{k}' \mu}}{\tau(\vec{k}_s)} = \frac{1}{4} \frac{L_{\vec{k}' \mu}}{L(\vec{k}_s)} \quad (IV, 71)$$

Dans les conditions expérimentales normales $L_{\vec{k}' \mu}$ est de l'ordre de 100 cm $L(\vec{k}_s)$ de l'ordre de 1/10 cm si bien que le rapport (IV, 71) est de l'ordre de 250. Le flux critique d'énergie

au foyer, c'est-à-dire dans la région d'interaction, est de 250 MW/cm^2 environ. Un tel flux est facilement réalisable par focalisation du faisceau lumineux émis par un laser déclenché.

Dans l'équation (IV,68) nous pouvons négliger $\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}}$ devant $\frac{1}{L(\vec{k}s)}$; la relation entre Δ et L s'écrit alors :

$$\text{tg } \frac{\Delta L}{2} = - 2 \Delta L (\vec{k}s) \quad (\text{IV}, 72)$$

D'après (IV,57) et (IV,62) nous pouvons établir :

$$\Delta^2 = \frac{8\pi^2 \hbar g Z_j^4}{\omega_{\vec{k}}, c^2 v_s^2 M_j^3} \frac{N}{V} \frac{n_{\vec{k},\mu'}}{V} - \frac{1}{4 L^2(\vec{k},s)} \quad (\text{IV}, 73)$$

Si l'intensité lumineuse incidente est supérieure à l'intensité critique il est possible de négliger dans l'expression de Δ^2 le terme $1/4 L^2(\vec{k},s)$; nous prendrons donc :

$$\Delta^2 = \frac{8\pi^2 \hbar g Z_j^4}{\omega_{\vec{k}}, c^2 v_s^2 M_j^3} \frac{N}{V} \frac{n_{\vec{k},\mu'}}{V}$$

En appelant n_0 le nombre de mailles cristallines par unité de volume, nous pouvons écrire :

$$\Delta^2 = \frac{8\pi^2 \hbar g n_0^2 Z_j^4}{\omega_{\vec{k}}, c^2 v_s^2 M_j^3} \frac{n_{\vec{k},\mu'}}{N} = D^2 \frac{n_{\vec{k},\mu'}}{N} \quad (\text{IV}, 74)$$

L'équation (IV,72) s'écrit :

$$\operatorname{tg} \frac{DL}{2} \sqrt{\frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{N}} = -2D L(\vec{k}, s) \sqrt{\frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{N}} \quad (\text{IV}, 75)$$

Si nous supposons que la zone d'interaction du rayonnement incident avec le cristal est un cylindre de longueur L et de section S , le nombre de mailles N peut s'écrire :

$$N = n_0 S L$$

L'équation (IV, 75) devient :

$$\operatorname{tg} \frac{D}{2} \sqrt{\frac{L}{S} \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{n_0}} = -2D \frac{L(\vec{k}, s)}{\sqrt{S L}} \sqrt{\frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{n_0}} \quad (\text{IV}, 76)$$

En posant :

$$x = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{L}{S} \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{n_0}}$$

nous obtenons l'équation :

$$x \operatorname{tg} x = - \frac{D^2 L(\vec{k}, s)}{S} \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{n_0} \quad (\text{IV}, 77)$$

D est de l'ordre de 100 cm^{-1} ; $L(\vec{k}, s)$ est égale à $1/10 \text{ cm}$ environ. Le nombre de photons incidents $n_{\vec{k}, \mu}$, est de 10^{18} environ ; pour un cristal dont les paramètres sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$, n_0 est de l'ordre de 10^{22} mailles par centimètre cube. En prenant S égale à $\pi \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$, le membre de droite de l'équation (IV,77) est de l'ordre de 10^3 . Nous pouvons donc prendre approximativement :

$$x = (2p + 1) \frac{\pi}{2} + \varepsilon_p \quad (\text{IV}, 78)$$

p est un nombre entier positif ; ε_p est un nombre positif très inférieur à l'unité. En remplaçant x par l'expression (IV,78) dans l'équation (IV,77) nous trouvons :

$$\varepsilon_p = (2p + 1) \frac{\pi S n_0}{2 D^2 L(\vec{k}, s) n_{\vec{k}, \mu}}$$

Nous en déduisons :

$$L = (2p + 1)^2 \frac{\pi^2 S n_0}{D^2 n_{\vec{k}, \mu}} \left[1 + \frac{S n_0}{D^2 L(\vec{k}, s) n_{\vec{k}, \mu}} \right]^2 \quad (\text{IV}, 79)$$

Le volume d'interaction V est donné par l'expression :

$$V = (2p + 1)^2 \frac{\pi^2 S^2 n_0}{D^2 n_{\vec{k}, \mu}} \left[1 + \frac{S n_0}{D^2 L(\vec{k}, s) n_{\vec{k}, \mu}} \right]^2 \quad (\text{IV}, 80)$$

En effectuant la sommation dans la relation de seuil (IV,69) nous trouvons pour le flux de photons incidents $\phi_{\vec{k}, \mu}(\omega_{\vec{k}})$ la condition suivante :

$$\phi_{\vec{k}, \mu'}(\omega_{\vec{k}, l}) \geq \frac{g \omega_{\vec{k}, l} v_s^2 c^2 L}{32 \pi^2 \hbar n_0 L^2(\vec{k}, s) T \left(\sum_{\vec{j}} \frac{Z_{\vec{j}}^4}{M_{\vec{j}}^{3/2}} \right)^2} \quad (\text{IV}, 81)$$

Cette inégalité s'écrit en utilisant la relation (IV, 74) :

$$\phi_{\vec{k}, \mu'}(\omega_{\vec{k}, l}) \geq \frac{L n_0}{4 L^2(\vec{k}, s) T D^2} \quad (\text{IV}, 82)$$

Si l'on néglige dans l'expression (IV, 79) de L le deuxième terme du crochet par rapport à l'unité, nous avons :

$$L = (2p+1)^2 \frac{\pi^2 S n_0}{D^2 n_{\vec{k}, \mu'}} \quad (\text{IV}, 83)$$

Des relations (IV, 82) et (IV, 83) nous pouvons déduire alors les inégalités :

$$L \leq 2\pi (2p+1) L(\vec{k}, s) \quad (\text{IV}, 84)$$

$$\phi_{\vec{k}, \mu'}(\omega_{\vec{k}, l}) \geq \frac{(2p+1) \pi n_0}{2 D^2 L(\vec{k}, s) T} \quad (\text{IV}, 85)$$

$$n_{\vec{k}, \mu'} \geq \frac{(2p+1) \pi n_0 S}{2 D^2 L(\vec{k}, s)} \quad (\text{IV}, 86)$$

Si la section S du faisceau lumineux dans le cristal est de forme circulaire de rayon égal à 10^{-2} cm, nous obtenons :

$$V = \frac{9\pi^3}{16} (2p+1)^2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$$

Etant donné un nombre $n_{\vec{k}, \mu}$ de photons incidents, le volume d'interaction V est déterminé par la valeur de la densité de photons imposée par les conditions expérimentales, et compatible avec la condition d'amplification (IV,69). Le volume V est ainsi de l'ordre de 10^{-4} cm^3 , ce qui correspond à $p = 10$. Dans ce cas, la longueur L de la zone d'interaction est égale à $0,25 \text{ cm}$.

D'une façon générale, lorsque la longueur L et la section S de la zone d'interaction vérifient la relation (IV,76) le système constitué par le cristal et le rayonnement en interaction devient instable et les nombres de photons diffusés $n_{\vec{k}_\mu}(0)$ et de phonons créés $n_{\vec{k}_s}(L)$ croissent indéfiniment. Il est donc possible d'obtenir un faisceau lumineux diffusé assez intense à la fréquence Stokes $\omega_{\vec{k}}/2\pi = \omega_{\vec{k}'}/2\pi - \omega(\vec{k}, s)/2\pi$ et un puissant faisceau d'hypersons à la fréquence $\omega(\vec{k}, s)/2\pi$; cette fréquence est de l'ordre de 10^4 MH . Ces hypersons très fortement absorbés par suite de leur fréquence élevée ou subissant des réflexions totales dans le cristal ne peuvent sortir du cristal. Il faudrait au moins réaliser une adaptation d'impédance permettant leur sortie.

D'après les résultats obtenus en (IV,66) et (IV,67) les nombres $n_{\vec{k}_u}(z)$ et $n_{\vec{k}_s}(z)$ pourraient devenir infinis, ce qui contredit le principe de conservation de l'énergie. Il serait, en effet, possible de produire une énergie diffusée supérieure à l'énergie de pompage. En réalité, $n_{\vec{k}_u}(z)$ et $n_{\vec{k}_s}(z)$ tendent vers des limites finies. Cet effet de saturation n'apparaît pas dans nos équations car nous avons supposé, pour pouvoir résoudre les équations d'évolution (IV,32) et (IV,33), que l'intensité du rayonnement incident restait constante au cours de l'interaction. Notre théorie est donc valable pour de très grandes intensités incidentes ou pour des conversions assez petites de l'énergie incidente en énergie diffusée, c'est-à-dire pour des rendements lumineux et hypersonore assez faibles. Mais, de ces deux éventualités, nous devons exclure celle de rayonnements incidents trop puissants qui risqueraient de détruire le réseau cristallin au cours de l'interaction ; nous avons remarqué, en effet, au début de ce chapitre qu'en ce cas la dynamique des réseaux cristallins ainsi que les constantes élastiques seraient à reconsidérer complètement.

4 - Relation entre les énergies mises en jeu.

Les équations d'évolution (IV,27), (IV,28) et (IV,29) peuvent s'écrire en tenant compte des relations (IV,31) et (IV,51) :

$$\frac{d A_{\vec{k}'\mu'}^*}{dt} = - \frac{A_{\vec{k}'\mu'}^*}{2 \tau_{\vec{k}'\mu'}} - \sum_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}}^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) A_{\vec{k}\mu}^* B_{\vec{k}s}^* \quad (IV, 87)$$

$$\frac{d A_{\vec{k}\mu}^*}{dt} = - \frac{A_{\vec{k}\mu}^*}{2 \tau_{\vec{k}\mu}} + \sum_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) A_{\vec{k}'\mu'}^* B_{\vec{k}s}^* \quad (IV, 88)$$

$$\frac{d B_{\vec{k}s}^*}{dt} = - \frac{B_{\vec{k}s}^*}{2 \tau(\vec{k}, s)} + \sum_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) A_{\vec{k}'\mu'}^* A_{\vec{k}\mu}^* \quad (IV, 89)$$

Le calcul des quantités :

$$\frac{d}{dt} \left(A_{\vec{k}'\mu'}^* A_{\vec{k}'\mu'} \right) \quad \frac{d}{dt} \left(A_{\vec{k}\mu}^* A_{\vec{k}\mu} \right) \quad \frac{d}{dt} \left(B_{\vec{k}s}^* B_{\vec{k}s} \right)$$

permet d'obtenir le résultat suivant :

$$- \left[\frac{d}{dt} \left(A_{\vec{k}'\mu'}^* A_{\vec{k}'\mu'} \right) + \frac{A_{\vec{k}'\mu'}^* A_{\vec{k}'\mu'}}{\tau_{\vec{k}'\mu'}} \right] = \left[\frac{d}{dt} \left(A_{\vec{k}\mu}^* A_{\vec{k}\mu} \right) + \frac{A_{\vec{k}\mu}^* A_{\vec{k}\mu}}{\tau_{\vec{k}\mu}} \right] = \left[\frac{d}{dt} \left(B_{\vec{k}s}^* B_{\vec{k}s} \right) + \frac{B_{\vec{k}s}^* B_{\vec{k}s}}{\tau(\vec{k}, s)} \right] \quad (IV, 90)$$

En prenant la moyenne des opérateurs qui apparaissent dans cette relation, nous avons :

$$- \left[\frac{d n_{\vec{k}'\mu'}}{dt} + \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{\tau_{\vec{k}'\mu'}} \right] = \left[\frac{d n_{\vec{k}\mu}}{dt} + \frac{n_{\vec{k}\mu}}{\tau_{\vec{k}\mu}} \right] = \left[\frac{d n_{\vec{k}s}}{dt} + \frac{n_{\vec{k}s}}{\tau(\vec{k}, s)} \right] \quad (IV, 91)$$

Si nous négligeons dans (IV,91) les termes dissipatifs, nous retrouvons les relations de Manley-Rowe (36) bien connues en amplification paramétrique :

$$-\frac{dn_{\vec{k}'\mu'}}{dt} = \frac{dn_{\vec{k}\mu}}{dt} = \frac{dn_{\vec{k}s}}{dt} \quad (\text{IV},92)$$

Cette dernière relation signifie que les nombres de photons et de phonons créés par unité de temps sont égaux chacun au nombre de photons de la source détruits par unité de temps. En appelant $P_{\vec{k}'\mu'}(t)$, $P_{\vec{k}\mu}(t)$ et $P_{\vec{k}s}(t)$ les puissances mises en jeu dans le processus la relation (IV,92) peut s'écrire :

$$-\frac{P_{\vec{k}'\mu'}(t)}{\omega_{\vec{k}'}} = \frac{P_{\vec{k}\mu}(t)}{\omega_{\vec{k}}} = \frac{P_{\vec{k}s}(t)}{\omega(\vec{k},s)} \quad (\text{IV},93)$$

Enrappelant la conservation de l'énergie : $\omega_{\vec{k}'} = \omega_{\vec{k}} + \omega(\vec{k},s)$ il est facile d'établir le résultat :

$$P_{\vec{k}'\mu'}(t) + P_{\vec{k}\mu}(t) + P_{\vec{k}s}(t) = 0 \quad (\text{IV},94)$$

La puissance fournie par la source au système à un instant t se convertit en puissance lumineuse diffusée et en puissance hyper-sonore, à des fréquences bien déterminées et dans des directions de propagation également bien définies.

La relation (IV,92) , lorsqu'on l'interprète comme une intégrale première du système des équations (IV,87) (IV,88) et (IV,89), s'écrit :

$$n_{\vec{k}'\mu'}(0) - n_{\vec{k}'\mu'}(t) = n_{\vec{k}\mu}(t) - n_{\vec{k}\mu}(0) = n_{\vec{k}_s}(t) - n_{\vec{k}_s}(0) \quad (\text{IV}, 95)$$

L'instant $t = 0$ correspond au début de l'interaction.

Nous choisissons $n_{\vec{k}\mu}(0) = 0$; nous avons ainsi :

$$n_{\vec{k}'\mu'}(0) - n_{\vec{k}'\mu'}(t) = n_{\vec{k}\mu}(t) = n_{\vec{k}_s}(t) - n_{\vec{k}_s}(0) \quad (\text{IV}, 96)$$

Si nous négligeons les termes d'amortissement dans les expressions (IV,54) et (IV,55) de $n_{\vec{k}\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}_s}(t)$ nous obtenons :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = \left(n_{\vec{k}_s}(0) + 1 \right) \sinh^2 \frac{\Delta t}{2} \quad (\text{IV}, 97)$$

$$n_{\vec{k}_s}(t) = \left(n_{\vec{k}_s}(0) + 1 \right) \cosh^2 \frac{\Delta t}{2} - 1 \quad (\text{IV}, 98)$$

Nous pouvons vérifier d'après ces expressions que nous avons bien, conformément à la relation (IV,96) :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = n_{\vec{k}_s}(t) - n_{\vec{k}_s}(0)$$

Il est possible de calculer le rendement hypersonore, par exemple, du système constitué par le cristal et le rayonnement en interaction. La relation (IV,93) nous fournit en effet :

$$P_{\vec{k}_s}(t) = - P_{\vec{k}'\mu'}(t) \frac{\omega(\vec{k}_s)}{\omega_{\vec{k}'}}$$

Le rendement $R(t)$ s'écrit :

$$R(t) = \frac{P_{\vec{k}_s}(t)}{P_{\vec{k}'\mu'}(0)} = - \frac{P_{\vec{k}'\mu'}(t)}{P_{\vec{k}'\mu'}(0)} \frac{\omega(\vec{k}_s)}{\omega_{\vec{k}'}} \quad (IV, 99)$$

$P_{\vec{k}'\mu'}(t)$ est la puissance que la source fournit au système ; cette quantité n'a donc pas le même signe que $P_{\vec{k}'\mu'}(0)$, puissance de la source au moment de l'interaction.

$R(t)$ atteint sa valeur maximale lorsque la puissance incidente $P_{\vec{k}'\mu'}(0)$ se convertit intégralement en puissance diffusée ; nous avons alors :

$$R_{\max} = \frac{\omega(\vec{k}_s)}{\omega_{\vec{k}'}} \# 10^{-5}$$

Si l'intensité du faisceau laser dans le cristal est de 10 MW/cm^2 , l'intensité hypersonore maximale créée dans le processus est de $0,1 \text{ KW/cm}^2$.

En utilisant les expressions (IV,98) et (IV,99) nous trouvons pour des conversions quelconques de la puissance incidente :

$$R(t) = \frac{[n_{\vec{k}_s}(0) + 1] \omega(\vec{k}, s)}{n_{\vec{k}', \mu} \omega_{\vec{k}'}} \frac{\Delta T}{2} \sinh \Delta t$$

Au bout du temps T et pour un gain ΔT supérieur à l'unité nous avons :

$$R(T) = \frac{[n_{\vec{k}_s}(0) + 1] \omega(\vec{k}, s)}{n_{\vec{k}', \mu} \omega_{\vec{k}'}} \frac{\Delta T}{4} e^{\Delta T} \quad (IV, 100)$$

Si le cristal se trouve initialement à la température ordinaire, $n_{\vec{k}_s}(0)$ est égal à $4 \cdot 10^3$ pour une pulsation hypersonore $\omega(\vec{k}, s)$ de 10^{10} H. Le nombre $n_{\vec{k}', \mu}$ de photons émis par le laser est de 10^{18} et correspond à une énergie de 0,1 Joule. Le calcul permet d'évaluer ΔT à 27. Nous trouvons alors :

$$R(T) = 3 \cdot 10^{-7}$$

Si l'intensité du faisceau laser est de 10 MW/cm^2 , l'intensité hypersonore produite est de $3 \cdot 10^{-3} \text{ KW/cm}^2$. L'intensité lumineuse diffusée est, dans les mêmes conditions, de $0,3 \text{ MW/cm}^2$.

Nous avons établi ces résultats en supposant négligeables les termes dissipatifs qui apparaissent dans la relation (IV, 91). Nous pouvons vérifier que ces résultats restent valables si l'intensité incidente est très supérieure à l'intensité du seuil. Nous avons dans ce cas :

$$n_{\vec{k}_\mu}(t) = n_{\vec{k}_0}(t) + \frac{[n_{\vec{k}_0}(0) + 1]}{4} e^{\Delta t}$$

d'où, par exemple :

$$\frac{dn_{\vec{k}_0}(t)}{dt} + \frac{n_{\vec{k}_0}(t)}{\tau(\vec{k}_0)} = n_{\vec{k}_0}(t) \left(\Delta + \frac{1}{\tau(\vec{k}_0)} \right)$$

Il est facile de voir d'après ce dernier résultat que la relation (IV,91) a pour limite la relation (IV,92) si nous avons :

$$\Delta > 1/\tau(\vec{k}_0), \quad \Delta > 1/\tau_{\vec{k}_\mu} \quad (\text{V},101)$$

Les temps de relaxation $\tau(\vec{k}_0)$ et $\tau_{\vec{k}_\mu}$ sont égaux respectivement à 10^{-6} s et 10^{-7} s ; comme Δ est de l'ordre de 10^9 , nous voyons que les conditions (IV,101) sont réalisées.

Nous devons ajouter que, d'après les applications numériques que nous avons traitées, les résultats donnés par notre théorie sont en bon accord avec les résultats donnés par d'autres théories ainsi qu'avec ceux que fournit l'expérience (4) (5).

5 - Diffusion anti-Stokes dans le cas d'un puissant rayonnement incident.

Les expressions des nombres de photons diffusés et de

photons mis en jeu dans un processus de diffusion anti-Stokes se déduisent des expressions établies pour un processus de diffusion Stokes.

D'après les relations (IV,48) et (IV,49) nous voyons que pour étudier le processus anti-Stokes il suffit de prendre le produit $\varepsilon \eta$ égal à l'unité. D'après (IV,48) nous obtenons ainsi :

$$\Delta' = i \Delta = i \left[4 \sum_{\vec{m}_j, \vec{m}'_j} G(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) G(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'} - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}, \delta)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (IV, 102)$$

Les expressions (IV,54) et (IV,55) de $n_{\vec{k}\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}s}(t)$ peuvent être utilisées à condition de remplacer Δ par $i \Delta$, $n_{\vec{k}s}(0) + 1$ par $n_{\vec{k}s}(0)$ et $n_{\vec{k}\mu}(0) + 1$ par $n_{\vec{k}\mu}(0)$. Si $n_{\vec{k}\mu}(0)$ est nul, nous avons dans le cas d'un processus anti-Stokes :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}, \delta)} \right) t \right] \sum_{\vec{m}_j, \vec{m}'_j} G(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) G(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'} n_{\vec{k}s}(0) \frac{\sin^2 \frac{\Delta t}{2}}{\left(\frac{\Delta}{2} \right)^2} \quad (IV, 103)$$

$$n_{\vec{k}s}(t) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{\tau(\vec{k}, \delta)} \right) t \right] \left[\cos \frac{\Delta t}{2} + \frac{1}{2\Delta} \left(\frac{1}{\tau_{\vec{k}\mu}} - \frac{1}{\tau(\vec{k}, \delta)} \right) \sin \frac{\Delta t}{2} \right]^2 n_{\vec{k}s}(0) \quad (IV, 104)$$

Les expressions (IV,103) et (IV,104) montrent que les nombres $n_{\vec{k}\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}s}(t)$ sont des fonctions oscillantes amorties. Si les termes dissipatifs sont négligeables, ces expressions deviennent :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) = n_{\vec{k}s}(0) \sin^2 \frac{\Delta t}{2}$$

$$n_{\vec{k}s}(t) = n_{\vec{k}s}(0) \cos^2 \frac{\Delta t}{2}$$

La relation de Manley-Rowe s'écrit dans ce cas :

$$n_{\vec{k}\mu}(t) + n_{\vec{k}s}(t) = n_{\vec{k}s}(0)$$

Sa signification est évidente : les nombres $n_{\vec{k}\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}s}(t)$ ne peuvent croître que l'un aux dépens de l'autre.

Les expressions (IV,66) et (IV,67) nous donnent dans le cas de conditions aux limites analogues à (IV,61) et pour une diffusion anti-Stokes :

$$n_{\vec{k}\mu}(z) = \frac{v_s}{c} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k},s)} \right) z \right] \frac{\left[\Delta^2 - \frac{1}{4} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k},s)} \right)^2 \right] n_{\vec{k}s}(0) \operatorname{sh}^2 \frac{\Delta}{2} (L-z)}{\left[\Delta \operatorname{ch} \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k},s)} \right) \operatorname{sh} \frac{\Delta L}{2} \right]^2} \quad (\text{IV},105)$$

$$n_{\vec{k}s}(z) = \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k},s)} \right) z \right] n_{\vec{k}s}(0) \frac{\left[\Delta \operatorname{ch} \frac{\Delta}{2} (L-z) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k},s)} \right) \operatorname{sh} \frac{\Delta}{2} (L-z) \right]^2}{\left[\Delta \operatorname{ch} \frac{\Delta L}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{L_{\vec{k}\mu}} + \frac{1}{L(\vec{k},s)} \right) \operatorname{sh} \frac{\Delta L}{2} \right]^2} \quad (\text{IV},106)$$

Dans ces expressions le dénominateur ne peut s'annuler, toutes les quantités qui y apparaissent étant définies positives. Le système constitué par le cristal et le rayonnement ne peut être instable et aucune amplification des signaux ne se produit. Lorsque les termes dissipatifs sont négligeables, nous obtenons :

$$n_{\vec{k}_\mu}(z) = \frac{v_A}{c} n_{\vec{k}_0}(0) \frac{sk^2 \frac{\Delta}{2} (L-z)}{ck^2 \frac{\Delta L}{2}} \quad (IV, 107)$$

$$n_{\vec{k}_0}(z) = n_{\vec{k}_0}(0) \frac{ck^2 \frac{\Delta}{2} (L-z)}{ck^2 \frac{\Delta L}{2}} \quad (IV, 108)$$

Le nombre $n_{\vec{k}_\mu}(z)$ croît lorsque z varie de L à 0 ;
 $n_{\vec{k}_0}(z)$ décroît lorsque z varie de 0 à L .

6 - La diffusion spontanée, cas particulier de la diffusion stimulée.

Les expressions (IV,54) et (IV,55) que nous avons établies pour les nombres $n_{\vec{k}_\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}_0}(t)$ sont valables quelles que soient les intensités du rayonnement incident. Nous pouvons en particulier les utiliser pour des intensités incidentes très faibles. A la limite nous devons donc retrouver les résultats relatifs à la diffusion normale ou spontanée.

Pour simplifier les écritures nous ne considérerons que le cas où les termes d'amortissement sont négligeables. L'expression (IV,40) devient alors :

$$\Delta^2(\Omega) = 4LM - \Omega^2$$

avec :

$$\Omega = \omega_{\vec{k}} - \omega_{\vec{k}} - \omega(\vec{k}, s)$$

Lorsque l'intensité incidente est très faible, nous devons prendre :

$$\Delta(\Omega) = i\Omega$$

Dans les formules donnant $n_{\vec{k}_\mu}(t)$ et $n_{\vec{k}_s}(t)$ Δ doit être remplacé par $i\Omega$; nous obtenons pour le nombre de photons diffusés :

$$n_{\vec{k}_\mu}(t) = \sum_{\vec{m}, \vec{j}} \sum_{\vec{m}', \vec{j}'} J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J_{\vec{m}', \vec{j}'}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}', \mu'} [n_{\vec{k}_s}(0) + 1] \frac{\sin^2 \frac{\Omega}{2} t}{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2} \quad (V, 109)$$

Nous rappelons l'expression de $J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k})$:

$$J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) = \frac{\pi Z_j^2}{M_j V} \sqrt{\frac{\hbar}{2NgM_j}} \frac{(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'})}{\sqrt{\omega_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}'} \omega(\vec{k}, s)}} (\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{U}_j^*(\vec{k}, s) e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{j}} e^{i(\vec{k} - \vec{k}' + \vec{k}) \cdot \vec{m}} \quad (V, 110)$$

De l'expression (IV,109) nous déduisons le nombre de photons diffusés par unité de temps :

$$\frac{dn_{\vec{k}\mu}(t)}{dt} = 2 \sum_{\substack{\vec{m}, \vec{f} \\ \vec{m}', \vec{f}'}} J(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'} [n_{\vec{k}_0}(0) + 1] \frac{\sin \Omega t}{\Omega} \quad (IV, 111)$$

Lorsque la durée de l'interaction est très supérieure aux temps caractéristiques du système nous obtenons :

$$\frac{dn_{\vec{k}\mu}(t)}{dt} = 2\pi \sum_{\substack{\vec{m}, \vec{f} \\ \vec{m}', \vec{f}'}} J(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) J^*(\vec{k}, \vec{k}', \vec{k}) n_{\vec{k}'\mu'} [n_{\vec{k}_0}(0) + 1] \delta(\Omega) \quad (IV, 112)$$

Nous retrouvons en (IV, 112) un résultat connu de la théorie des perturbations. En appelant $\rho(\omega_{\vec{k}}) d\omega_{\vec{k}}$ le nombre de modes d'énergie comprise entre $\hbar \omega_{\vec{k}}$ et $\hbar \omega_{\vec{k}} + \hbar d\omega_{\vec{k}}$, le nombre de photons diffusés par unité de temps dont la fréquence se trouve comprise entre $\omega_{\vec{k}}/2\pi$ et $\omega_{\vec{k}}/2\pi + d\omega_{\vec{k}}/2\pi$ et dont le vecteur de propagation se situe dans un cône d'ouverture $d\Omega_{\vec{k}}$ est donné par l'expression :

$$\frac{dn_{\vec{k}\mu}}{dt} = 2\pi \sum_{\substack{\vec{m}, \vec{f} \\ \vec{m}', \vec{f}'}} J_{\vec{m}, \vec{f}} J_{\vec{m}', \vec{f}'}^* n_{\vec{k}'\mu'} [n_{\vec{k}_0}(0) + 1] \rho(\omega_{\vec{k}}) \delta(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} - \omega(\vec{k}, s)) d\omega_{\vec{k}} d\Omega_{\vec{k}} \quad (IV, 113)$$

Nous rappelons le résultat :

$$\rho(\omega_{\vec{k}}) d\omega_{\vec{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_{\vec{k}}^2 d\omega_{\vec{k}}}{c^3}$$

Le flux de photons incidents étant égal à $\frac{n_{\vec{k},\mu} \hbar \omega_{\vec{k}}}{V} c$, la section efficace de diffusion par unité d'angle solide du faisceau diffusé et par unité d'énergie diffusée a pour expression :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Stokes}}}{d\Omega_{\vec{k}} dE_{\vec{k}}} = \frac{d^2 \left(\frac{dn_{\vec{k},\mu}}{dt} \right)}{d\Omega_{\vec{k}} \hbar d\omega_{\vec{k}} n_{\vec{k},\mu} c} V = \frac{V^2 \omega_{\vec{k}}^2}{4\pi^2 \hbar c^4} \sum_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}} J_{\vec{m}, \vec{j}}^* [n_{\vec{k}_0}(0) + 1] \delta(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} - \omega(\vec{R}, s)) \quad (IV, 114)$$

En remplaçant $J_{\vec{m}, \vec{j}}(\vec{K}, \vec{K}', \vec{k})$ par son développement (IV, 110) et en utilisant la relation (I, 155) nous obtenons :

$$\frac{d^2 \sigma_{\text{Stokes}}}{d\Omega_{\vec{k}} dE_{\vec{k}}} = \frac{N \omega_{\vec{k}} (\vec{e}_{\vec{k},\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\mu})^2}{8g \omega_{\vec{k}}^2 c^4} \sum_{\vec{j}, \vec{j}'} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} [\vec{R}, \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{R}, s)] [\vec{R}, \vec{v}_{\vec{j}'}^*(\vec{R}, s)] e^{i\vec{R}(\vec{j}-\vec{j}')} \times$$

$$\times \frac{n_{\vec{k}_0}(0) + 1}{\omega(\vec{R}, s)} \delta_{\vec{k}-\vec{k}'+\vec{k}_0} \delta(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} - \omega(\vec{R}, s)) \quad (IV, 115)$$

Cette expression se déduit très facilement de la formule générale trouvée en (I, 157) et correspond bien à une diffusion Raman ou Brillouin du premier ordre.

Les calculs que nous venons d'effectuer montrent que la diffusion spontanée de la lumière n'est qu'un cas particulier de la diffusion stimulée. Dans le cas où les termes dissipatifs sont négligeables, il existe une relation simple entre le coefficient d'amplification Δ apparaissant dans la théorie de la diffusion stimulée et la section efficace de diffusion spontanée par unité d'angle

solide $d\sigma_{\text{Stokes}}/d\Omega_{\vec{k}}$. En se reportant à la définition (IV,48) de Δ et en utilisant les relations (IV,51) et (IV,114) nous trouvons :

$$\Delta^2 = \frac{16\pi^2 c^4}{V^2 \omega_{\vec{k}}^2} \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{n_{\vec{k}s(c)} + 1} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}}} \right)_{\text{Stokes}} \quad (\text{IV}, 116)$$

Si l'on définit une section efficace par diffuseur et par unité d'angle solide telle que :

$$\left(\frac{d\sigma_1}{d\Omega_{\vec{k}}} \right)_{\text{Stokes}} = \frac{1}{Ng} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{k}}} \right)_{\text{Stokes}} \quad (\text{IV}, 117)$$

nous obtenons :

$$\Delta^2 = \frac{16\pi^2 c^4 g n_0}{(n_{\vec{k}s(c)} + 1) \omega_{\vec{k}}^2} \frac{n_{\vec{k}'\mu'}}{V} \left(\frac{d\sigma_1}{d\Omega_{\vec{k}}} \right)_{\text{Stokes}} \quad (\text{IV}, 118)$$

Pour une fréquence donnée du rayonnement incident, la section efficace $(d\sigma_1/d\Omega_{\vec{k}})_{\text{Stokes}}$ est une grandeur spécifique du cristal étudié ; si l'on connaît cette quantité nous voyons qu'à l'aide de la formule (IV,118) il est possible de calculer le coefficient d'amplification Δ pour une énergie incidente quelconque.

C O N C L U S I O N

- Nous avons développé un formalisme de la diffusion d'un rayonnement lumineux que nous avons appliqué à l'étude de l'effet Brillouin et de l'effet Raman d'un cristal. Nous avons analysé le mécanisme de la diffusion : l'effet Brillouin et l'effet Raman sont décrits par un processus à un phonon. Les processus à plusieurs phonons sont en général responsables de l'apparition d'un fond continu dans le spectre diffusé. Nous avons calculé les sections de diffusion ainsi que les intensités diffusées. Nous avons supposé le cristal en équilibre thermodynamique.

- Le rayonnement incident étant monochromatique et cohérent nous avons étudié l'influence de l'anharmonicité des vibrations du cristal sur la forme du signal diffusé. Nous avons établi à l'aide de deux méthodes différentes (méthode des cumulants et méthode des fonctions de Green) que les raies de diffusion ont un profil de Lorentz au voisinage du maximum d'intensité . Nous exprimons les glissements

de fréquences et les largeurs de raies en fonction des paramètres cristallins et de la température. Ces grandeurs sont directement liées à des observables du cristal : il serait donc possible de mesurer par des méthodes optiques certaines grandeurs physiques liées aux propriétés du cristal (la conductibilité thermique par exemple).

Une étude détaillée de la forme des raies pourrait donner des indications intéressantes sur le type d'interaction entre les particules constituant un cristal moléculaire par exemple ou un liquide.

On pourrait envisager une analyse du signal diffusé dans le cadre de la théorie de l'information en étudiant le transfert d'information, de cohérence et d'entropie.

- Nous avons évalué numériquement les différentes grandeurs données par notre théorie, nous avons trouvé un accord satisfaisant avec les résultats expérimentaux. Il serait intéressant d'étudier expérimentalement les variations en fonction de la température des glissements de fréquences et des largeurs de raies.

- Nous avons développé une théorie de la diffusion stimulée de la lumière en résolvant les équations d'évolutions des opérateurs qui décrivent le processus. Nous avons entrepris également une étude de la diffusion anti-Stokes : le nombre total de quanta diffusés (photons et phonons) se conserve; on peut donc avoir une génération d'hypersons aux dépens des photons diffusés; dans la diffusion Stokes, au contraire, les hypersons sont créés aux dépens des photons de la source excitatrice. Nous avons calculé le rendement hypersonore lors d'une étude énergétique du processus

de diffusion.

- Nous avons établi la relation qui existe entre la diffusion normale ou spontanée et la diffusion stimulée. Les équations que nous avons considérées décrivent les deux types de diffusion.

A P P E N D I C E I

RAYONNEMENT DIFFUSE DE POLARISATION QUELCONQUE

Dans le chapitre I nous avons établi l'expression de la section efficace de diffusion d'un rayonnement électromagnétique par un cristal en considérant au premier ordre le terme de couplage en A^2 dont l'expression est donnée par (I,90). Les vecteurs de polarisation $\vec{e}_{\vec{k},\mu}$ et $\vec{e}_{\vec{k}',\mu'}$ des photons respectivement incident et diffusé interviennent dans l'expression de la section différentielle de diffusion (I,157) par leur produit scalaire $(\vec{e}_{\vec{k},\mu} \cdot \vec{e}_{\vec{k}',\mu'})$. Si ces vecteurs sont orthogonaux l'intensité diffusée est nulle. Par contre cette intensité est maximale lorsque ces vecteurs ont des supports parallèles. Cependant l'expérience montre qu'il apparaît dans le spectre diffusé des composantes croisées (1)(2) : un rayonnement de polarisation "verticale" peut, une fois diffusé, avoir par exemple une polarisation "horizontale" quel que soit l'angle de diffusion. Nous montrons que ce processus de diffusion provient du terme de couplage H' donné par la relation (I,89) pris au deuxième ordre. Nous rappelons :

$$H' = - \sum_{\vec{n}, \vec{j}} \frac{Z_j}{M_j c} \vec{p}_j^{\vec{n}} \cdot \vec{A}(\vec{r}_j^{\vec{n}}) \quad (A I, 1)$$

Il est évident que l'amplitude de probabilité $U^{(2)}$ est une quantité tensorielle. Nous avons en effet :

$$U^{(2)} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{j}, \vec{j}' \\ \alpha, \alpha'}} \frac{Z_{\vec{j}} Z_{\vec{j}'}}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'} c^2} \left(d\tau \left(d\tau' A_{\alpha}(\vec{r}_{\vec{j}}, \tau) \rho_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(\tau) \rho_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'}(\tau') A_{\alpha'}(\vec{r}_{\vec{j}'}, \tau') \right) \right) \quad (AI, 2)$$

Les opérateurs qui apparaissent dans cette expression sont en représentation d'Heisenberg. Parmi tous les processus de diffusion décrits par $U^{(2)}$ le spectre de raies est représenté par l'opérateur :

$$U^{(2)} = -\frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\substack{\vec{n}, \vec{j}, \vec{j}' \\ \alpha, \alpha'}} \frac{Z_{\vec{j}} Z_{\vec{j}'}}{M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'} c^2} \left(d\tau \left(d\tau' \langle \mathcal{C} \rho_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(\tau) \rho_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'}(\tau') \rangle A_{\alpha}(\vec{r}_{\vec{j}}, \tau) A_{\alpha'}(\vec{r}_{\vec{j}'}, \tau') \right) \right) \quad (AI, 3)$$

$\mathcal{C}$ est l'opérateur d'ordre chronologique déjà défini dans les chapitres II, III et IV. La quantité :

$$\langle \mathcal{C} \rho_{\vec{j}\alpha}^{\vec{n}}(\tau) \rho_{\vec{j}'\alpha'}^{\vec{n}'}(\tau') \rangle \quad (AI, 4)$$

est un propagateur. Nous voyons ainsi que le processus de diffusion que nous étudions est un processus à deux photons et à trois phonons dont deux sont virtuels. Le troisième phonon qui intervient directement dans la diffusion est contenu dans $A_{\alpha}(\vec{r}_{\vec{j}}, \tau)$ et $A_{\alpha'}(\vec{r}_{\vec{j}'}, \tau')$. Nous remarquons que le processus où interviennent seulement les deux phonons virtuels décrit la diffusion Rayleigh. En utilisant le forma-

lisme développé dans le chapitre IV nous trouvons pour la probabilité par unité de temps w l'expression :

$$w = \frac{4\pi^3 \hbar N n_{\vec{k}\mu}}{V^2 q^3 \omega_{\vec{k}}^5 \omega_{\vec{k}'}} \sum_{\substack{\vec{j}, \vec{j}' \\ \varepsilon, s}} \sum_{s_0} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} [\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}'s_0)] [\vec{v}_{\vec{j}'}^*(\vec{k}'s_0) \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'}] \times$$

$$\vec{k}_{\mu} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}^*(\vec{k}'s_0)] [\vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(\vec{k}'s_0)] [\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}s)] [\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}^*(\varepsilon \vec{k}s)] e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{j}-\vec{j}')} \frac{\omega^4(\vec{k}'s_0)}{\omega(\vec{k}s)} \langle a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \rangle \times$$

$$(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} + \varepsilon \omega(\vec{k}s)) \quad (AI, 5)$$

La section efficace de diffusion s'écrit :

$$\frac{d^2 \sigma^{(\varepsilon)}}{d\vec{k}' d\Omega_{\vec{k}'}} = \frac{N \omega_{\vec{k}'}}{2 q^3 \omega_{\vec{k}}^5 c^4} \sum_{\substack{\vec{j}, \vec{j}' \\ \varepsilon, s}} \sum_{s_0} \frac{Z_{\vec{j}}^2 Z_{\vec{j}'}^2}{(M_{\vec{j}} M_{\vec{j}'})^{3/2}} \left| \left(\vec{e}_{\vec{k}\mu} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\vec{k}'s_0) \right) \left(\vec{v}_{\vec{j}'}^*(\vec{k}'s_0) \cdot \vec{e}_{\vec{k}'\mu'} \right) \right|^2 \times$$

$$\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}}(\varepsilon \vec{k}s)] [\vec{k} \cdot \vec{v}_{\vec{j}'}(-\varepsilon \vec{k}s)] e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot (\vec{j}-\vec{j}')} \frac{\omega^4(\vec{k}'s_0)}{\omega(\vec{k}s)} \langle a_{\vec{k}s}^{-\varepsilon} a_{\vec{k}s}^{\varepsilon} \rangle \times$$

$$(\omega_{\vec{k}'} - \omega_{\vec{k}} + \varepsilon \omega(\vec{k}s)) \quad (AI, 6)$$

Cette expression est analogue aux expressions (I,164) et (I,165). Nous voyons que toutes les polarisations des photons et des phonons sont possibles. Les intensités diffusées associées à ce processus sont plus faibles que les intensités associées au terme en A^2 .

A P P E N D I C E II

COHERENCE SPATIALE DU RAYONNEMENT DIFFUSE

Dans les chapitres II et III consacrés à l'analyse de la forme des raies de diffusion nous avons étudié la cohérence temporelle du rayonnement diffusé lorsque le rayonnement incident, monochromatique et cohérent, est émis par un laser. La perte de cohérence par diffusion du rayonnement incident se traduit expérimentalement par un élargissement de la raie de diffusion. Nous avons vu que cet élargissement provenait du mouvement des ions.

Nous avons calculé la fonction de cohérence spatiale du second ordre (1) du rayonnement lumineux diffusé par un cristal, lorsque le rayonnement incident est monochromatique et cohérent. Nous avons considéré le cas où la surface diffusante du cristal est de forme rectangulaire et celui où cette surface est de forme circulaire. Nous avons choisi dans le plan d'observation parallèle à la face de sortie du cristal deux points P et P' distants de s . Ces points se trouvent également dans un plan médian de la face de sortie. Nous avons appelé R la distance qui sépare le plan d'observation de la surface diffusante.

1°) - Face de sortie de forme rectangulaire.

Les dimensions de la surface diffusante L et l , L étant parallèle à PP' . Nous obtenons pour la fonction de cohérence mutuelle normalisée l'expression :

$$\Gamma(R, s) = \frac{\sin \frac{\pi l s}{R \lambda}}{\frac{\pi l s}{R \lambda}} \frac{\sin \frac{\pi s^2}{R \lambda}}{\frac{\pi s^2}{R \lambda}} \quad (A II, 1)$$

λ est la longueur d'onde du rayonnement diffusé. On peut considérer que les champs électriques aux points P et P' sont "presque cohérents " si $|\Gamma| \geq 0,88$ (2). Dans le cas où s est inférieur à 1 nous trouvons que cette condition s'écrit :

$$s \leq 0,27 \frac{R \lambda}{l} \quad (A II, 2)$$

2°) - Face de sortie de forme circulaire de rayon r .

$$\Gamma(R, s) = \frac{\sin \frac{\pi s^2}{R \lambda}}{\frac{\pi s^2}{R \lambda}} \frac{J_1 \left(2\pi \frac{s^2}{R \lambda} \right)}{2\pi \frac{s^2}{R \lambda}} \quad (A II, 3)$$

$J_1 \left(2\pi \frac{sr}{R \lambda} \right)$ est une fonction de Bessel de première espèce et du premier ordre (3).

Les champs électriques aux points P et P' sont "presque cohérents" si nous avons la condition :

$$s \leq 0,16 \frac{R \lambda}{r} \quad (AII, 4)$$

Pour des conditions expérimentales habituelles ($R \sim 100$ cm ,
 $\lambda \sim 0,6 \mu$, r ou $l \sim 1$ cm) nous trouvons que la valeur limite
de s est de l'ordre d'une fraction de millimètre.

B I B L I O G R A P H I E

INTRODUCTION :

- (1) G. PLACZEK : Handbuch der Radiologie 6 , part 2 (1934)
- (2) M. BORN - K. HUANG : Dynamical theory of crystal lattices
(Clarendon Press)
- (3) I.E. TAMM : Z. Phys. 60 , 345 (1930)
- (4) L. CECCHI : Thèse (Montpellier , 1964)
- (5) G.B. BENEDEK - K. FRITSCH : Phys. Rev. 149 , 647 (1966)
- (6) G. MALET : Thèse de Spécialité (Montpellier , 1967)
- (7) P. HILLAIRE : Thèse de Spécialité (Montpellier , 1969)

CHAPITRE I

- (1) R.P. FEYNMAN : Quantum Electrodynamics (W.A. Benjamin , Inc. 1962)
- (2) L.D. LANDAU - E.M. LIFSHITZ : Mechanics (Pergamon Press , 1960)
- (3) G. PLACZEK : Handbuch der Radiologie 6 , part 2 (1934)
- (4) W. HEITLER : The quantum theory of Radiation (Clarendon Press ,
Third Edition)
- (5) R.E. PEIERLS : Quantum Theory of Solids (Clarendon Press , 1964)
- (6) J.M. ZIMAN : Electrons and Phonons, the theory of transport
phenomena in solids (Clarendon Press)
- (7) G. LEIBFRIED - W. LUDWIG : Solid State Physics , Vol. 12 (Academic
Press)

CHAPITRE II

- (1) A.I KHINCHIN : Mathematical foundations of information theory
(Dover Publications, Inc)
- (2) A. KATZ : Principles of statistical mechanics, the information
theory approach (W.H. Freeman and company, 1966)
- (3) G. LEIBFRIED-W. LUDWIG : Solid state Physics, Vol.12 (Academic
Press)
- (4) J.M. ZIMAN : Electrons and Phonons, the theory of transport
phenomena in Solids (Clarendon Press)
- (6) P. CARRUTHERS : Rev. Mod. Phys. 33, 92 (1961)
- (7) G.W. COHEN-SOLAL - A. BASSOMPIERE : Travail non publié.
- (8) R. KUBO : Journal of the Physical Society of Japan,
Vol. 17 N°7 (1962)
- (9) RICE - GRAY : The statistical mechanics of simple liquids (Inter
science Publishers, Inc)
- (10) J.H. VAN VLECK : Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
- (11) A.A. ABRIKOSOV - L.P. GORKOV - I.E. DZIALOSHINSKI : Methods of
quantum field theory in statistical Physics
(Prentice - Hall, Inc)
- (12) V.L. BONCH - BRUEVICH - S.V. TYABLIKOV : The Green function method
in statistical mechanics (North - Holland
Publishing)
- (13) R.E. PEIERLS : Quantum theory of Solids (Clarendon Press)

- (14) G. LEIBFRIED - W. LUDWIG : Solid State Physics, Vol. 12 (Academic Press)
- (15) M. BORN - K.HUANG : Dynamical theory of crystal Lattices (Clarendon Press)
- (16) A.M. VERGNOUX - A.M. BON : Lattice Dynamics, Proceedings of the International Conference, Copenhagen(1963) (Pergamon Press)
- (17) D.I. MASH - V.S. STARUNOV - I.L. FABELINSKII : Soviet Physics JETP 20, 523 (1964)
- (18) G. ECKHARDT : J. Quant. Elec. 2, 1 (1966)

CHAPITRE III

- (1) R.E. PEIERLS : Quantum theory of Solids (Clarendon Press, 1964)
- (2) D.N. ZUBAREV : Soviet Physics, Uspekhi, 3, 320 (1960)
- (3) S.V. TYABLIKOV - V.L. BONCH-BRUEVICH : Advanc. Phys. 11, 317 (1962)
- (4) A.A. ABRIKOSOV - L.P. GORKOV - I.E. DZIALOSHINSKI : Methods of quantum field theory in statistical physics (Prentice Hall, Inc)
- (5) L. VAN HOVE : Physica 21, 901 (1955); 22, 343 (1956)
- (6) J. GOLDSTONE : Proc. Roy. Soc.(London) A 239, 267 (1957)
- (7) N.M. HUGENHOLTZ : Physica 23, 481, 533 (1957)
- (8) F.J. DYSON : Phys. Rev. 102, 1217 (1956)
- (9) C. BLOCH - C. DE DOMINICIS : Nuclear Phys. 7,459 (1958)

- (10) H.B. CALLEN - T. AWELTON : Phys. Rev. 83, 34 (1951)
- (11) A.I. AKHIEZER - V.B. BERESTETSKI: Quantum electrodynamics, Inter
science Publishers, Second revised edition)
- (12) R.C. TOLMAN: The principles of statistical mechanics (Oxford
University Press)
- (13) R. ZWANZIG : Lectures in Theoretical Physics (Interscience Publishers
1961), Physica 30, 1109 (1964)
- (14) G.G. EMCH - G.L. SEWELL : Journal of Math. Phys.9, 946 (1968)
- (15) N.G. VAN KAMPEN: Physica 20, 603 (1954)
- (16) J.M. ZIMAN : Electrons and Phonons, the theory of transport phe-
nomena in Solids (Clarendon Press)
- (17) L. LANDAU and G.RUMER : Physik. Z. Sowjetunion 11, 18,(1937)
- (18) Philip. C.K.KWOK :Solid state Physics Vol.20(Academic Press)
- (19) C. HERRING, Phys. Rev. 95, 954 (1954)
- (20) R. NAVA - R. ARZT - I.S. CICCARELLO and K.DRANSFELD, Phys. Rev
134, A581 (1964)
- (21) L.E. GUREVICH and B.I. SHKLOVSKII : Soviet Physics, Solid state
Vol. 9, N°2, 401 (1967)
- (22) A. AKHIEZIER : J. Phys. (URSS) 1, 277 (1939)

CHAPITRE IV

- (1) N. BLOEMBERGEN : Nonlinear Optics (W.A. Benjamin, Inc. 1965)
- (2) S.A. AKHMANOV - R.V. KHOKHLOV : Problems of Nonlinear Optics
(Akad. Nauk SSSR Inst. Nauch. Inf. Moscow, 1964)

- (3) A. YARIV - N.H. LOUISELL : I.E.E.E. Quantum Electronics 2 , 418 (1966)
- (4) R.Y. CHIAO : Ph. D. Thesis , M.I.T. , (1965)
- (5) R.Y. CHIAO - C.H. TOWNES - B.P. STOICHEFF : Phys. Rev. Letters
12 , 592 (1964)
- (6) R.G. BREWER - K.E. RIECKHOFF : Phys. Rev. Letters 13 , 334 (1964)
- (7) R.G. BREWER : Appl. Phys. Letters 5 , 127 (1964)
- (8) D.I. MASH - V.V. MOROZOV - V.S. STARUNOV - TIGANOV E.V. - I.L.
FABELINSKII : Zh. Eks. i Teor. Fiz Pis'ma 2 , 246 (1965)
- (9) D.I. MASH - V.V. MOROZOV - V.S. STARUNOV - I.L. FABELINSKII :
Zh. Eks. i Teor. Fiz. Pis'ma 2 , 349 (1965)
- (10) E.E. HAGENLOCKER - M.G. RADO : Appl. Phys. Letters 7 , 236 (1965)
- (11) D.H. RANK - T.A. WIGGINS - R.V. WICK - D.P. EASTMAN : J. Opt.
Soc. Amer. 56 , 174 (1966)
- (12) LASER Research. Solid. State Research , Lincoln Laboratory , M.I.T.
29 - 37 (1965)
- (13) E. GARMIRE - C.H. TOWNES : Appl. Phys. Letters 5 , 84 (1964)
- (14) P.E. TANNENWALD : Physics of Quantum Electronics , Conference
Proceedings , 223 (Mc GRAW-HILL book Company , 1966)
- (15) H. HSU - W. KAVAGE : Physics Letters 15 , 207 (1965)
- (16) C.R. GIULANO : Appl. Phys. Letters 5 , 137 (1964)
- (17) P. WHITEMAN - G.W. WILSON : Nature 208 , 66 (1965)
- (18) B.M. ASHKINADZE - V.I. VLADIMIROV - V.A. LIKHACHEV - S.M. RYVKIN -
V.M. SALIMANOV - I.D. YAROSHETSKII : Zh. Eks. i Teor. Fiz.
50 , 1187 (1966)
- (19) R.G. BREWER : Phys. Rev. 140 A , 800 (1965)

- (20) T.P. BELIKOVA - E.A. SVIRIDENKOV : Zh. Eks. i Teor. Fiz. Pis'ma
1 , 171 (1965)
- (21) D.W. HARPER : Brit. J. Appl. Phys. 16 , 751 (1965)
- (22) L.M. BELYAEV - V.V. NABATOV - Yu. V. PISAREVSKII - Yu. V. SHALDIN :
Soviet Physics - Crystallography 10 , 647 (1966)
- (23) H.E. BOMMEL - K. DRANSFELD : Phys. Rev. 117 , 1245 (1960)
- (24) R. NAVA - R. ARZT - I. CICCARELLO - R. DRANSFELD : Phys. Rev.
134 A , 581 (1964)
- (25) E.M. GANAPOLSKII - A.N. CHENETS : Soviet Physics J.E.T.P.
24 , 255 (1967)
- (26) F. DE MARTINI : Appl. Phys. Letters 9 , 31 (1966)
- (27) Y.R. SHEN - N. BLOEMBERGEN : Phys. Rev. 137 n° 6 A , 1787 (1965)
- (28) J.A. ARMSTRONG - N. BLOEMBERGEN - J. DUCUING - P. PERSHAN :
Phys. Rev. 127 , 1948 (1962)
- (29) G.W. COHEN-SOLAL - Ch. LEENHARDT - A. BASSOMPIERRE : Comptes Rendus
260 , 4977 (1965)
- (30) G.W. COHEN-SOLAL - Ch. LEENHARDT - A. BASSOMPIERRE : Comptes Rendus
261 , 357 (1965)
- (31) H. KOGELNIK - T. LI : Applied Optics 5 , 1550 (1966)
- (32) N.M. KROLL : J. Appl. Phys. 36 , 34 (1965)
- (33) W.J. JONES - B.P. STOICHEFF : Phys. Rev. Letters 13 , 657 (1964)
- (34) R.J. GLAUBER : Quantum Optics and Electronics (Les Houches 1964 ;
Gordon and Breach , Science Publishers)
- (35) H. HSU - W. KAVAGE : Physics of Quantum Electronic , Conference
Proceedings , 207 (Mc. GRAW-HILL book Company , 1966)

(36) J.M. MANLEY - H.E. ROWE : Proc. IRE 47 , 2115 (1959)

APPENDICE I

- (1) G.W. COHEN-SOLAL : Thèse de 3ème Cycle (Montpellier , 1964)
- (2) L. CECCHI : Thèse (Montpellier , 1964)

APPENDICE II

- (1) L. MANDEL - E. WOLF : Rev. Mod. Phys. 37 , 231 (1965)
- (2) C.L. MEHTA : Lectures in Theoretical Physics , Vol. 7 (The University of Colorado Press , Boulder , 1965).
- (3) H. MARGENAU - G.M. MURPHY : The mathematics of Physics and Chemistry (D. Van Nostrand Company , Inc.)

T A B L E S D E S M A T I E R E S

pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I. Interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière. Application à la diffusion de la lumière par un cristal ionique.

I . Hamiltonien d'une particule dans un champ électro-	
magnétique	1
II . Système de particules dans un champ électromagné-	
tique. Calcul de l'hamiltonien dans le cas d'un	
modèle ionique	4
III . Couplage d'un rayonnement électromagnétique avec	
un cristal ionique dans l'approximation harmonique	15
1 . Quantification d'un rayonnement électroma-	
gnétique dans le vide	15
2 . Quantification des ondes d'agitation ther-	
mique dans un cristal harmonique	24
3 . Hamiltonien d'interaction entre photons et	
phonons. Calcul des sections efficaces de diffu-	
sion	35
Effet Brillouin	66
Effet Raman	69

Puissance et intensité diffusée dans une direction donnée.....	70
Diffusion d'ordres supérieurs; fond continu	72

CHAPITRE II. Etude de la forme des raies de diffusion par la methode des cumulants.

Etude des largeurs des raies Raman.

I . L'anharmonicité des vibrations	79
II . Le théorème des cumulants; moyennes cumulantes	84
III . Calcul des sections efficaces de diffusion Brillouin et Raman	90
1 . Interprétation du premier cumulant.....	102
2 . Calcul et interprétation du deuxième cumulant.....	103
3 . Profil des raies de diffusion	111
4 . Calcul du glissement de fréquence $\Omega_{\lambda\sigma}^{(2)}$ d'une raie de diffusion	114
A - Raie de diffusion Raman	115
B - Raie de diffusion Brillouin	115
5 . Calcul de la largeur $2\Gamma_{\lambda\sigma}$ d'une raie de diffusion Raman	115
6 . Evaluation numérique de $\Omega_{\lambda\sigma}^{(2)}$ et de $\Gamma_{\lambda\sigma}$	118
A - Evaluation numérique de $\Omega_{\lambda\sigma}^{(2)}$	118
B - Evaluation numérique de la largeur $2\Gamma_{\lambda\sigma}$ d'une raie Raman	119

CHAPITRE III . Etude de la forme des raies de diffusion par
la méthode des fonctions de Green

I . Définitions et propriétés des fonctions de Green en thermodynamiques statistiques	123
1 . Définition des fonctions de Green causales, retardées et avancées	124
2 . Equation d'évolution des fonctions de Green	127
3 . Fonctions de corrélation temporelle	129
4 . Représentations spectrales des fonctions de corrélation	130
5 . Représentations spectrales des fonctions de Green retardées et avancées	132
6 . Relations de dispersion	136
II . Calcul des sections efficaces de diffusion. Etude de la forme des raies spectrales	137
1 . Fonction de Green associé à la section différentielle de diffusion	138
2 . Equation d'évolution de $G_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(t)$	141
3 . Résolution de l'équation d'évolution de la fonction de Green $G_{\lambda\sigma}^{(\eta)}(t)$. Etude de la forme des raies spectrales	155
4 . Etude des largeurs de raies Brillouin	163
A - Interaction entre phonons acoustiques et phonons optiques	163
B - Interaction entre phonons acoustiques	165
a-Atténuation d'un phonon acoustique transversal	165
b-Atténuation d'un phonon acoustique longitudinal	170

CHAPITRE IV . Etude de la diffusion Brillouin stimulée par un cristal.

I . Généralités sur la diffusion de la lumière	175
II . Formulation de l'effet Brillouin stimulé. Amplification paramétrique	180
1 . Equation d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de photons	183
2 . Equation d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de phonons	185
3 . Processus de diffusion à un phonon	187
a - Photon incident	189
b - Photon diffusé	189
c - Phonon créé ou détruit	190
4 . Introduction des termes de relaxation dans les équations d'évolution	190
III . Résolution des équations ; Résultats	196
1 . Résolution d'un système d'équations différentielles algébriques couplées	197
2 . Résolution des équations d'évolution des opérateurs de création ou d'annihilation de photons et de phonons	202
3 . Applications de ces résultats à la rétrodiffusion Brillouin	211
4 . Relation entre les énergies mises en jeu	223
5 . Diffusion anti-Stokes dans le cas d'un puissant rayonnement incident	229
6 . La diffusion spontanée, cas particulier de la diffusion stimulée	232

	<u>Pages</u>
<u>CONCLUSION</u>	237
<u>APPENDICE I</u>	240
<u>APPENDICE II</u>	243
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

Vu et permis d'imprimer

Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

